RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 marzo 1911.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Trasformazione di una relazione funzionale dovuta al Dini.* Nota II del Socio T. Levi-Civita.

6. Nella precedente Nota (recante questo medesimo titolo) [1] abbiamo stabilito due equazioni integrali (I), (II) fra i valori al contorno di una funzione $\gamma(f)$ della variabile complessa f, regolare entro una striscia S e reale sull'asse reale (bisettrice della striscia). Vi siamo pervenuti per trasformazione di analoghe formule relative al cerchio, in base ad ipotesi addizionali piuttosto restrittive circa il comportamento della γ al contorno. È però facile, una volta acquisite le formule, il controllarle a posteriori. Avremo così il vantaggio di estenderne notevolmente i limiti di validità. E precisamente accerteremo che, *affinchè esista una funzione* $\gamma(f)$, *regolare entro la striscia, reale sull'asse reale e soddisfacente sul contorno* $\psi = 1$ *alla relazione dispari* (I), *basta la ipotesi seguente:*

a) $\alpha'(\varphi)$ *è funzione* (dei punti della retta $\psi = 1$) *continua al finito, e dotata di limite superiore finito, anche al crescere indefinito dell'argomento.*

Per la relazione pari (II) *si ha invece come condizione sufficiente:*

b) $\beta'(\varphi)$ *è continua e integrabile da* $-\infty$ *a* $+\infty$, *essendo altresì*

$$\lim_{\varphi=\pm\infty} \beta = 0,$$

e quindi

$$\int_{-\infty}^{\infty} \beta'(\varphi)\, d\varphi = 0.$$

[1] Cfr. pag. 285 e seg. (seduta del 5 marzo).

In entrambi i casi, la $\gamma(f)$ rimane altresì *univocamente* determinata (a meno di una costante additiva reale), purchè si prendano in considerazione soltanto funzioni, per cui la β ammette un limite superiore finito in tutta la striscia (contorno incluso).

7. — Prolungamento analitico della K.

Consideriamo la funzione

$$K(\varphi_1, f - i) = \log \left\{ \frac{e^{\frac{\pi}{2}\varphi_1} + e^{\frac{\pi}{2}(f-i)}}{e^{\frac{\pi}{2}\varphi_1} - e^{\frac{\pi}{2}(f-i)}} \right\}^2 \tag{19}$$

(che si ottiene materialmente dalla (9') sostituendo $f - i$ a φ) per f variabile nella solita striscia S (compresa fra le rette $\psi = \pm 1$), e φ_1 parametro reale qualsiasi.

Prendiamo dapprima f sulla retta $\psi = 1$ che limita superiormente la striscia, e supponiamo, per fissare le idee, $\varphi > \varphi_1$. Scegliamo, in corrispondenza ad uno qualunque di tali valori ($\psi = 1$, $\varphi > \varphi_1$), quella determinazione reale $K(\varphi_1, \varphi)$, di cui abbiamo studiato il comportamento nella Nota precedente (n. 5). Ed esaminiamo quel che avviene quando si fa variare *f senza uscire dalla striscia e senza mai attraversare punti singolari*, attribuendo beninteso a $K(\varphi, f - i)$ la determinazione voluta dalla continuità.

Restando per un momento sulla retta $\psi = 1$, è chiaro che, fino a che $\varphi > \varphi_1$, la funzione definita dalla (19) seguiterà a coincidere colla $K(\varphi_1, \varphi)$ del n. 5. Ma non possiamo affermare che ciò accadrà pure per $\varphi < \varphi_1$, poichè c'è di mezzo una singolarità (logaritmica) per $\varphi = \varphi_1$. Evitiamola, addentrandoci intanto nella striscia, dove non saremo arrestati da alcuna singolarità: torneremo poi al contorno.

Posto, per brevità di scrittura,

$$\frac{\pi}{2}(\psi - 1) = \chi$$

(con che, *entro* la striscia, $0 < \chi < \pi$) e

$$\frac{\pi}{2}(\varphi_1 - \varphi) = s,$$

la (19) assume l'aspetto

$$K(\varphi_1, f - i) = \log \left(\frac{1 + e^{-s+i\chi}}{1 - e^{-s+i\chi}} \right)^2 = \log \left(\frac{1 + e^{s-i\chi}}{1 - e^{s-i\chi}} \right)^2 . \tag{20}$$

Si vede che, per $0 < \chi < \pi$, la funzione di cui si deve prendere il logaritmo, non ha nè zeri, nè infiniti, qualunque sia il valore reale di s. Considerazioni analoghe a quelle del n. 5 mostrano poi che la K si annulla esponenzialmente per $s = \pm\infty$.

Ne consegue che, *colla determinazione iniziale*

$$K(\varphi_1, f - i) = K(\varphi_1, \varphi) \quad \text{per} \quad \psi = 1 \text{ e } \varphi > \varphi_1, \tag{21}$$

da noi adottata, la (19) *definisce una funzione uniforme della variabile complessa* f, *regolare entro la striscia* S, *per qualsiasi valore reale del parametro* φ_1, *e integrabile, rispetto a* φ_1, *da* $-\infty$ *a* $+\infty$. *Questa funzione è puramente immaginaria sull'asse reale* $\psi = 0$. Infatti la (19), per $f = \varphi$ [o la (20) per $\chi = \frac{\pi}{2}$], mostrano che la frazione sotto il segno logaritmo ha modulo 1; la parte reale del logaritmo stesso è quindi nulla, indipendentemente dalla determinazione con cui lo si deve prendere. Per essere $K(\varphi_1, f - i)$ puramente immaginaria sull'asse reale $\psi = 0$, saranno coniugati i valori di iK in punti simmetrici rispetto allo stesso asse: in particolare, i valori limiti di iK, e quindi di K, su $\psi = -1$ potranno essere desunti per riflessione da quelli che gli competono per $\psi = 1$.

Siamo così ridotti, per esaurire la nostra discussione, a renderci conto del comportamento di K sulla rimanente parte $(\varphi < \varphi_1)$ della retta $\psi = 1$.

All'uopo notiamo che (f essendo l'affissa di un punto generico di S rispetto agli assi coordinati φ, ψ, cui ci siamo finora riferiti)

$$f^* = f - (\varphi_1 + i)$$

può interpretarsi come affissa (dello stesso punto) rispetto ad assi paralleli ai primitivi coll'origine nel punto $\varphi_1 + i$ (della retta limite $\psi = 1$). Rispetto a tale sistema i punti di S cadono tutti nel terzo e quarto quadrante: le anomalie loro, dedotte per continuità da una generica, potranno ritenersi comprese fra 0 e $-\pi$, ove si convenga di attribuire il valore zero dell'anomalia della semiretta $\psi = 1$, $\varphi > \varphi_1$. Questa ovvia osservazione si trasporta alla funzione

$$\log f^* = \log \{ f - (\varphi_1 + i) \},$$

in cui il coefficiente di i è precisamente l'anomalia ϑ^* del punto considerato f^*, o, se si vuole, f, rispetto al sistema ausiliario. Adottata la determinazione reale $\log(\varphi - \varphi_1)$, per f^* reale e positivo $(\psi = 1, \varphi > \varphi_1)$, si avrà, per f^* reale negativo $(\psi = 1, \varphi < \varphi_1)$, $\vartheta^* = -\pi$, ossia

$$\log f^* = \log(\varphi_1 - \varphi) - i\pi \tag{22}$$

[si intende, colla determinazione aritmetica di $\log(\varphi_1 - \varphi)$].

Se ora si pone

$$K^* = \log\left\{ f^* \frac{1 + e^{\frac{\pi}{2} f^*}}{1 - e^{\frac{\pi}{2} f^*}} \right\}^2 \tag{23}$$

si vede che si tratta di funzione regolare nell'intorno di $f^* = 0$

$$\left(\text{essendo } \lim \left(\frac{f^*}{1 - e^{\frac{\pi}{2} f^*}} \right)^2 = \frac{4}{\pi^2} \right),$$

nonchè di ogni altro valore (finito) di f^*. Fissata quindi pel logaritmo la determinazione reale in corrispondenza al valore zero di f^*, si potrà asserire che esso si mantiene reale per tutti i valori reali dell'argomento.

Immaginando di sostituire per f^* il suo valore $f - (\varphi_1 + i)$, la K^* si presenta come funzione di f regolare nell'intorno di $\varphi_1 + i$, e reale su tutta la retta $\psi = 1$.

Siccome si ha dalle (19) e (23)

$$K(\varphi_1, f - i) = K^* - 2 \log f^*, \tag{19'}$$

così si accerta in primo luogo che, colle specificazioni adottate per K^* e per $\log f^*$, il secondo membro rappresenta effettivamente quella determinazione di $K(\varphi_1, f - i)$ (cui ci siamo sempre riferiti) che è reale per $\psi = 1$ e $\varphi > \varphi_1$, conformemente alla (21).

Ove si supponga invece $\varphi < \varphi_1$, e si passi, dall'interno della striscia, alla retta limite $\psi = 1$, la (19'), avuto riguardo alla (22), ci dà senz'altro

$$\lim K(\varphi_1, f - i) = \lim K^* - 2 \log (\varphi_1 - \varphi) + 2\pi i .$$

Ora $\lim K^*$ seguita ad essere reale anche per f^* negativo, sicchè, data l'espressione (23) di K^*, la differenza

$$\lim K^* - 2 \log (\varphi_1 - \varphi)$$

non è altro che il nucleo reale $K(\varphi_1 . \varphi)$ (definito dalla (7') per tutti i valori reali dei due argomenti).

Così in definitiva possiamo completare la (21), scrivendo

$$K(\varphi_1, f - i) = K(\varphi_1, \varphi) + 2\pi i \quad \text{per} \quad \psi = 1 \text{ e } \varphi < \varphi_1 . \tag{24}$$

8. — Verifica della relazione dispari.

Premesso tutto questo relativamente alla K, poniamo

$$\gamma(f) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(\varphi_1, f - i)\, A(\varphi_1)\, d\varphi_1 , \tag{25}$$

indicando con $A(\varphi_1)$ una qualsiasi funzione della variabile reale φ_1, continua al finito e finita anche all'infinito [come sub a)].

Ne rimane ovviamente definita una funzione γ della variabile complessa f, reale sull'asse reale, e regolare *entro* S.

Osservando le (21) e (24), vediamo che la funzione $K(\varphi_1, f - i)$ non si mantiene integrabile rispetto a φ_1 (da $-\infty$ a $+\infty$) anche su $\psi = 1$, in causa del termine addizionale $2\pi i$, che figura nella (24). Si mantiene però integrabile la parte reale, che è il solito nucleo $K(\varphi_1, \varphi)$. Segue di qua che, scindendo nella (25) il reale dell'immaginario, e ponendo in conformità $\gamma = \alpha + i\beta$, si possono dedurre dalla (25) i valori al contorno della β. Basta passare al limite dall'interno della striscia, con che l'integrale del secondo membro si mantiene finito e continuo, porgendo

$$\beta(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} K(\varphi_1, \varphi)\, A(\varphi_1)\, d\varphi_1 . \tag{26}$$

Ne risulterà la (I), tostochè si accerti che i valori limiti di α', al convergere di f verso un punto generico φ_0 della retta $\psi = 1$, coincidono coi corrispondenti valori $A(\varphi_0)$.

Deriviamo all'uopo la (25) rispetto ad f, supponendo f *interno* ad S: tutto essendo in tal caso regolare, si possono applicare senza riserve gli algoritmi ordinarî del calcolo, e scrivere (avuto riguardo alla monogeneità di K)

$$\frac{d\gamma}{df} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \varphi} K(\varphi_1, f - i) \,.\, A(\varphi_1)\, d\varphi_1 .$$

Scindiamo l'intervallo di integrazione in tre parti: da $-\infty$ a $\varphi_0 - \varepsilon$, da $\varphi_0 - \varepsilon$ a $\varphi_0 + \varepsilon$ e da $\varphi_0 + \varepsilon$ a $+\infty$, essendo ε una quantità positiva arbitraria, che ci riserviamo di far rimpicciolire indefinitamente.

Poniamo in conformità

$$\begin{cases} J_1 = \dfrac{i}{2\pi} \displaystyle\int_{-\infty}^{\varphi_0 - \varepsilon} \frac{\partial K}{\partial \varphi} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 , \\ J_2 = \dfrac{i}{2\pi} \displaystyle\int_{\varphi_0 + \varepsilon}^{\infty} \frac{\partial K}{\partial \varphi} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 , \end{cases} \tag{27}$$

profittando, per la parte residua

$$\frac{i}{2\pi} \int_{\varphi_0 - \varepsilon}^{\varphi_0 + \varepsilon} \frac{\partial K}{\partial \varphi} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 ,$$

dell'espressione (19') di K. Ponendo ancora

$$J = J_1 + J_2 + \frac{i}{2\pi} \int_{\varphi_0 - \varepsilon}^{\varphi_0 + \varepsilon} \frac{\partial K^*}{\partial \varphi} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 , \tag{28}$$

avremo

$$\frac{d\gamma}{df} = J - \frac{i}{\pi} \int_{\varphi_0 - \varepsilon}^{\varphi_0 + \varepsilon} \frac{\partial \log f^*}{\partial \varphi} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 . \tag{29}$$

Nell'intento di far tendere f al punto φ_0 della retta $\psi = 1$, notiamo:

1°. che, per ogni valore di φ_1, compreso fra $-\infty$ e $\varphi_0 - \varepsilon$, oppure fra $\varphi_0 + \varepsilon$ e $+\infty$, $K(\varphi_1, f - i)$, ed anche $\frac{\partial K(\varphi_1, f - i)}{\partial \varphi}$ tendono *uniformemente* verso i lori valori limiti forniti dalle (21), (24) e rispettive derivate;

2°. che, essendo K^* regolare nell'intorno di $f^* = 0$, anche $\frac{\partial K^*}{\partial \varphi}$ converge *uniformemente*, rispetto ad ogni φ_1 dell'intervallo $\varphi_0 - \varepsilon$, $\varphi_0 + \varepsilon$, verso il valore che gli compete per $f = \varphi_0 + i$, ossia per

$$f^* = \varphi_0 + i - (\varphi_1 + i) = \varphi_0 - \varphi_1 .$$

Le (21), (24) e (23) mostrano d'altra parte che i valori limiti di $\frac{\partial K}{\partial \varphi}$ e di $\frac{\partial K^*}{\partial \varphi}$ sono puramente reali. Si ha così, rappresentando con $\Re J$ la parte reale di J,

$$\lim \Re J = 0 . \tag{30}$$

Notiamo altresì che $\log f^*$ dipende da φ pel tramite della differenza $\varphi - \varphi_1$, e che, ϑ^* essendo l'anomalia del punto generico f [relativa al sistema ausiliario coll'origine in $(\varphi_1, 1)$], la parte reale di $-i \log f^*$ vale precisamente ϑ^*.

Eguagliando le parti reali dei due membri della (29), e scrivendo $\alpha'(\varphi, \psi)$ in luogo di $\frac{\partial \alpha(\varphi, \psi)}{\partial \varphi}$, abbiamo

$$\alpha'(\varphi, \psi) = \Re J - \frac{1}{\pi} \int_{\varphi_0 - \varepsilon}^{\varphi_0 + \varepsilon} \frac{\partial \vartheta^*}{\partial \varphi_1} A(\varphi_1)\, d\varphi_1 ,$$

cui, aggiungendo e togliendo ad $A(\varphi_1)$ la costante $A(\varphi_0)$, e ponendo

$$(31) \qquad J_3 = -\frac{1}{\pi}\int_{\varphi_0-\varepsilon}^{\varphi_0+\varepsilon} \frac{\partial \vartheta^*}{\partial \varphi_1}\{A(\varphi_1) - A(\varphi_0)\}\, d\varphi_1,$$

attribuiremo la forma

$$(32) \qquad \alpha'(\varphi, \psi) = \Re J + J_3 - \frac{1}{\pi} A(\varphi_0)\,[\vartheta^*]_{\varphi_1=\varphi_0-\varepsilon}^{\varphi_1=\varphi_0+\varepsilon}.$$

Ora, dato il significato di ϑ^*, finchè f si riferisce ad un punto interno alla striscia, quando φ_1, origine del sistema ausiliario, percorre la retta $\psi = 1$ (da $-\infty$ a $+\infty$), ϑ^* varia, sempre decrescendo, da 0 a $-\pi$. Se dunque si indica con δ il limite superiore di

$$|A(\varphi_1) - A(\varphi_0)|,$$

per φ_1 compreso fra $\varphi_0 - \varepsilon$ e $\varphi_0 + \varepsilon$, si vede $|J_3|$ non può superare δ, il quale, a sua volta, per la continuità della A, va a zero con ε.

Per f tendente a $\varphi_0 + i$ si ha manifestamente, qualunque sia la quantità positiva ε,

$$\lim\,[\vartheta^*]_{\varphi_1=\varphi_0-\varepsilon}^{\varphi_1=\varphi_0+\varepsilon} = -\pi,$$

con che la (32), avuto riguardo alla (30), porge

$$\lim \alpha' = A(\varphi_0) + \lim J_3.$$

Nè $\lim \alpha'$, nè $A(\varphi_0)$ dipendono da ε. Passando ulteriormente al limite per $\varepsilon = 0$, otteniamo infine

$$(33) \qquad \lim \alpha' = A(\varphi_1).$$

La (26) dà luogo pertanto alla (I), la quale rimane così provata in base all'unica condizione *a*).

In modo più preciso conviene dire:

Premesso:

1°. che esiste al più una funzione armonica β, regolare entro S, dotata (contorno incluso) di limite superiore finito, la quale verifica le due condizioni

$$\frac{\partial \beta}{\partial \psi} = A \quad \text{per } \psi = 1,$$

$$\beta = 0 \quad \text{per } \psi = 0;$$

2°. che, in virtù della (33) e della identità $\frac{\partial \beta}{\partial \psi} = \alpha'$, una tale funzione è il coefficiente di i nella $\gamma(f)$ definita dalla (25);

rimane provato che l'ipotesi *a*) dà luogo ad una e (a meno di una costante additiva reale) una sola funzione $\gamma(f)$, regolare entro S, reale sull'asse reale, soddisfacente, in causa della (26), alla relazione dispari (I) e tale che rimane finito il limite superiore di β in S (contorno incluso).

9. — Prolungamento analitico della $\mathcal{A}$. Verifica della relazione pari.

Con procedimento identico a quello tenuto per K, immaginiamo di introdurre, nella formula (15), che definisce $\mathcal{A}(\varphi_1, \varphi)$, $f - i$ in luogo di φ e conveniamo di attribuire al logaritmo la determinazione reale per $\psi = 1$ e $\varphi > \varphi_1$.

Con tale specificazione, da

$$(34) \qquad \mathcal{A}(\varphi_1, f-i) = \log \left\{ \frac{e^{\frac{\pi}{2}\varphi_1} + e^{-\frac{\pi}{2}\varphi_1}}{e^{\frac{\pi}{2}[\varphi_1-(f-i)]} - e^{-\frac{\pi}{2}[\varphi_1-(f-i)]}} \right\}^2,$$

rimane definita (per qualsiasi valore reale di φ_1) una funzione di f regolare *entro* la striscia S, la quale, per $\varphi_1 = \pm\infty$, tende verso i limiti $\pm\frac{\pi}{2}(f-i)$. La parte immaginaria di $\mathcal{A}$ è *costante* sull'asse reale $\psi = 0$.

Sulla parte rimanente ($\varphi < \varphi_1$) della retta $\psi = 1$, i valori limiti di $\mathcal{A}$ (in quanto raggiunti dall'interno della striscia) non coincidono colla determinazione reale $\mathcal{A}(\varphi_1, \varphi)$, ma, come già avveniva per K, presentano l'incremento costante $2\pi i$.

Ciò premesso, si parta da una generica funzione $B(\varphi_1)$, che verifichi le condizioni sub *b*) (con che il prodotto $\mathcal{A}B$ riesce integrabile rispetto a φ_1 da $-\infty$ a $+\infty$, essendo inoltre $\int_{-\infty}^{\infty} B(\varphi_1)\, d\varphi_1 = 0$), e si ponga

$$(35) \qquad \gamma(f) = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{A}(\varphi_1, f-i)\, B(\varphi_1)\, d\varphi_1 + \text{costante reale.}$$

Ripetendo pressochè integralmente le considerazioni del n. precedente, si riconosce che $\gamma(f) = \alpha + i\beta$ è funzione regolare in S, reale sull'asse reale, tale che, per $\psi = 1$,

$$(36) \qquad \alpha(\varphi) = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{A}(\varphi_1, \varphi)\, B(\varphi_1)\, d\varphi_1 + \text{cost},$$

e ancora

$$(37) \qquad \beta(\varphi) = -\int_{\varphi}^{\infty} B(\varphi_1)\, d\varphi_1,$$

mentre i valori limiti di $\beta'(\varphi)$ $\left(\text{vogliamo dire di } \frac{\partial\beta}{\partial\varphi}\right)$ coincidono con quelli dell'assegnata funzione $B(\varphi)$.

Nel discutere la relazione dispari, l'analoga circostanza concernente α', si dovette verificare direttamente, non derivando dall'ipotesi *a*) la convergenza dell'integrale $\int_{-\infty}^{\infty} A(\varphi_1)\, d\varphi_1$ e non potendosi perciò trarre dalla (25) una relazione limite per α, analoga alla (37). La coincidenza di β' con B può qui essere desunta addirittura dalla (37), la quale mostra altresì che

$$\lim_{\varphi_1=+\infty} \beta = 0 .$$

Sostituendo β' a B, la (36) si cambia materialmente nella (II), della quale (nel senso precisato alla fine del n. 8, che conviene, salvo ovvie varianti, anche al caso presente) rimane accertata la legittimità sotto la sola ipotesi *b*) (1),

c. d. d.

10. — La relazione inversa.

Poniamo

$$L(\varphi_1, \varphi) = \log \frac{1}{\left(1 - e^{-\pi|\varphi_1-\varphi|}\right)^2} , \tag{38}$$

$$M(\varphi_1, \varphi) = \begin{cases} 2 \log e^{\frac{\pi}{2}\varphi}\left(1 + e^{-\pi\varphi_1}\right) & \text{per } \varphi_1 > \varphi , \\ 2 \log e^{-\frac{\pi}{2}\varphi}\left(1 + e^{\pi\varphi_1}\right) & \text{per } \varphi_1 < \varphi , \end{cases} \tag{39}$$

con che $L(\varphi_1, \varphi)$ si annulla esponenzialmente per $\varphi_1 = \pm\infty$, e $M(\varphi_1, \varphi)$

(1) Si sfruttano effettivamente tutte le condizioni enumerate in detta ipotesi: l'integrabilità della β', perchè si possa intendere, nella (35), sostituita β' alla generica B; l'identità $\int_{-\infty}^{\infty} \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 = 0$ per poter asserire che la $\gamma(f)$, definita dalla (35) con $B = \beta'$, risulta reale sull'asse reale; l'identità $\lim_{\varphi_1=+\infty} \beta(\varphi_1) = 0$, affinchè la stessa $\gamma(f)$ verifichi la (37). Le due condizioni

$$\int_{-\infty}^{\infty} \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 = 0 , \qquad \lim_{\varphi_1=+\infty} \beta(\varphi_1) = 0$$

equivalgono manifestamente alle due enunciate sub *b*) $\lim_{\varphi_1=\pm\infty} \beta(\varphi_1) = 0$.

resta continua anche per $\varphi_1 = \varphi$, mentre

$$\frac{\partial M}{\partial \varphi} = \begin{cases} \pi & \text{per } \varphi_1 > \varphi \,, \\ -\pi & \text{per } \varphi_1 < \varphi \end{cases} \tag{40}$$

presenta una discontinuità.

Si verifica subito che la (15) equivale a

$$A(\varphi_1 , \varphi) = L(\varphi_1 , \varphi) + M(\varphi_1 , \varphi)$$

e che la (II) può in conformità essere scritta

$$\alpha(\varphi) = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} L(\varphi_1 , \varphi)\, \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 - \tag{41}$$

$$- \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} M(\varphi_1 , \varphi)\, \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 + \text{cost} .$$

Introduciamo nei riguardi di $\beta'(\varphi)$ [che già supponiamo soddisfacente alla *b*)] l'ipotesi complementare seguente:

c) esiste la derivata $\beta''(\varphi)$, soddisfacente a sua volta alla *a*);

e profittiamone per la derivazione (rapporto a φ) dell'integrale

$$- \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} L(\varphi_1 , \varphi)\, \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 .$$

Assumendo per un momento $\varphi_2 = \varphi_1 - \varphi$ come variabile di integrazione e badando alla (38), esso può essere scritto

$$- \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \log \frac{1}{\left(1 + e^{-\pi|\varphi_2|}\right)}\, \beta'(\varphi_2 + \varphi)\, d\varphi_2 .$$

Sotto questa forma, diviene perfettamente legittima la derivazione sotto il segno, in base alla *c*). Se, a derivazione eseguita, si riprende la variabile φ_1, risulta provata l'identità

$$-\frac{1}{2\pi}\frac{d}{d\varphi}\int_{-\infty}^{\infty} L(\varphi_1 , \varphi)\, \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1 = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} L(\varphi_1 , \varphi)\, \beta''(\varphi_1)\, d\varphi_1 . \tag{42}$$

L'integrale

$$- \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} M(\varphi_1 , \varphi)\, \beta'(\varphi_1)\, d\varphi_1$$

può essere senz'altro derivato sotto il segno, data l'incondizionata integrabilità di β' fra $-\infty$ e $+\infty$, e l'espressione (40) della $\frac{\partial M}{\partial \varphi}$.

Dacchè, si ha, per la *b*),

$$\lim_{\varphi_1 = \pm\infty} \beta(\varphi_1) = 0 .$$

risulta

$$(43) \quad -\frac{1}{2\pi}\frac{d}{d\varphi}\int_{-\infty}^{\infty} M(\varphi_1, \varphi)\,\beta'(\varphi_1)\,d\varphi_1 =$$

$$= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\varphi} \beta'(\varphi_1)\,d\varphi - \frac{1}{2}\int_{\varphi}^{\infty} \beta'(\varphi_1)\,d\varphi_1 = \beta(\varphi)\,.$$

Le (42) e (43) mostrano che il secondo membro della (41) rappresenta una funzione di φ, dotata di derivata finita e continua. Tale proprietà compete di conseguenza anche ad α, e *rimane così provata, sotto l'ipotesi addizionale c), questa conseguenza della relazione pari*:

$$(III) \qquad \alpha'(\varphi) = \beta(\varphi) - \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} L(\varphi_1, \varphi)\,\beta''(\varphi_1)\,d\varphi_1.$$

Essa può manifestamente riguardarsi come risolvente della relazione dispari (I), poichè esprime esplicitamente α' mediante β e β''; le conviene pertanto la qualifica di *relazione inversa*, sotto cui mi propongo di richiamarla in una prossima comunicazione.

Giova fissare l'attenzione sopra la circostanza che la (I) e la (III) sono di necessità equivalenti, tostochè sussistono simultaneamente. Può però accadere che sussista sola la (I) [senza che sia lecito risolverla rispetto ad α' sotto la forma (III)], per essere verificata la *a*), ma non le condizioni più restrittive *b*) e *c*), che assicurano la validità della (III).

Matematica. — *Sopra alcune omografie dello spazio funzionale*. Nota del Socio S. Pincherle.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica vegetale. — *Sul contegno dell'alcool benzilico nelle piante.* Nota del Socio G. Ciamician e di C. Ravenna.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti circa due anni fa (1), abbiamo dimostrato che inoculando nel mais la saligenina, si forma un glucoside che potè essere isolato ed identificato colla salicina.

Il buon risultato allora ottenuto ci incoraggiò a tentare di isolare qualche altro glucoside dopo averne provocato la sintesi nelle piante. La sostanza adoperata per le esperienze che qui descriviamo, fu l'*alcool benzilico*, che era già stato da noi somministrato ai fagioli, per inaffiamento, nelle nostre prime esperienze (2), e che aveva dimostrato di contenersi, analogamente alla saligenina. La pianta prescelta ora fu il mais e si fece dapprima una prova in piccolo, poi un'altra su più larga scala.

L'esperienza in piccolo fu eseguita sopra due piante alle quali venne inoculato l'alcool benzilico, col metodo più volte descritto, nei giorni 5 e 13 luglio, nella quantità di un grammo per volta e per pianta. Per rendere più agevole l'introduzione della sostanza liquida, questa si mescolava previamente con uguale quantità di glucosio. Il 20 luglio, le due piante furono raccolte; il loro peso era di grammi 1150. Si fece l'estratto acquoso, che venne distillato in corrente di vapore; il liquido raccolto fu estratto con etere e l'estratto etereo, ossidato a caldo colla miscela di Beckmann, fornì gr. 0,3 di acido benzoico. Ciò prova che le piante contenevano circa gr. 0,3 di alcool benzilico inalterato poichè, come ci siamo assicurati con apposita esperienza, l'alcool benzilico, ossidato colla miscela di Beckmann, fornisce, praticamente, un peso uguale di acido benzoico.

Il liquido residuo della distillazione col vapore, venne concentrato a piccolo volume, quindi, per togliervi ogni eventuale traccia di alcool benzilico libero, agitato con etere. Dopo aver scacciato l'etere, il liquido acquoso fu trattato con emulsina; lasciato per due giorni in riposo, poi distillato col vapore. Dal distillato si ottenne un estratto etereo oleoso che, ossidato con la miscela di Beckmann, fornì gr. 0,9 di acido benzoico, che derivava dall'alcool benzilico combinato e messo in libertà dall'emulsina.

L'esperienza in grande fu eseguita sopra 102 piante, alle quali venne inoculato l'alcool benzilico nei giorni 22 giugno, 7 e 19 luglio nella quantità totale di gr. 346. Le piante, raccolte il 28 luglio, pesavano kg. 73.

(1) *Sintesi della salicina per mezzo delle piante*, questi Rendiconti, 18, 1, 419 (1909).

(2) *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, 1ª Memoria; Memorie della R. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, serie 6ª, tomo 5°, pag. 29 (1907-1908) e Gazzetta chimica italiana, 38, 1, 682 (1908).

Siccome l'elaborazione di una così grande quantità di materiale non era possibile farsi in laboratorio, ci siamo rivolti alla Ditta Carlo Erba di Milano, che assai gentilmente volle assumersi di eseguire le prime operazioni. Cogliamo questa occasione per esprimere alla Ditta Erba i nostri sentiti ringraziamenti e per manifestare la nostra più viva riconoscenza al procuratore della Casa dott. Giovanni Morselli ed al dott. Raffaele Pajetta, che con grande cura e perizia diressero le operazioni che noi avevamo loro affidate. Furono così preparate, dalle piante inviate a Milano, prima l'estratto acetonico, poi l'estratto acquoso che, debitamente concentrati, abbiamo poi preso in esame.

L'estratto acquoso non conteneva alcool benzilico nè libero, nè combinato, perciò fu abbandonato e la ricerca fu rivolta all'estratto acetonico soltanto. Questo venne concentrato nel vuoto a piccolo volume (5 litri) e sopra una parte aliquota di esso ($^1/_{20}$), fu fatto il dosamento dell'alcool benzilico combinato. A tale scopo, si fece prima la distillazione col vapore acqueo per eliminare l'alcool benzilico rimasto libero, eventualmente contenuto; l'estratto etereo del distillato, però, non fornì per ossidazione acido benzoico: il che sta a provare che l'alcool benzilico libero era stato tutto trasportato durante la concentrazione nel vuoto. La sostanza combinata si ricercò nel residuo della distillazione. Poichè da esperienze precedenti era risultato che la scissione con emulsina avveniva in modo incompleto, abbiamo fatto l'idrolisi del supposto glucoside con acido cloridrico. Il liquido acquoso venne acidificato e distillato col vapore. Per ossidazione dell'estratto etereo del liquido raccolto, con la miscela di Beckmann, si ottennero gr. 0,6 di acido benzoico. In totale quindi, le piante inoculate contenevano circa gr. 12 di alcool benzilico in combinazione probabilmente di glucosidica.

Per isolare tale sostanza, furono fatti varî tentativi, che però non condussero al risultato desiderato. Una parte aliquota ($^1/_4$) dell'estratto acetonico fu trattato con acetato neutro di piombo, dal quale la sostanza ricercata non veniva precipitata; dal filtrato fu eliminato il piombo con idrogeno solforato e si evaporò a secco nel vuoto il liquido separato dal solfuro di piombo. Il residuo fu bollito a ricadere con etere acetico; la soluzione eterea, per concentrazione, lasciò depositare una sostanza sciropposa, solubilissima nell'acqua e nell'alcool, che conteneva certamente il composto ricercato, perchè, per ebollizione con acido cloridrico, liberava alcool benzilico.

Tutti i tentativi fatti per ricavare da questo sciroppo una sostanza cristallina, riuscirono infruttuosi malgrado fossero stati ripetuti con grande insistenza.

Per conoscere per propria esperienza le proprietà del benzilglucoside, che si sarebbe dovuto trovare nella sostanza in esame, lo abbiamo preparato secondo le indicazioni di E. Fischer [1], saturando con acido cloridrico gassoso

[1] Berichte 26, 2400 (1893); ibid., 43, 2522 (1910), nota 3ª a piedi di pagina.

il miscuglio di alcool benzilico e glucosio. Da principio lo ottenemmo allo stato sciropposo, ma per successive purificazioni dall'etere acetico, esso si convertì molto lentamente in piccole rosette bianche.

La difficoltà di ottenere cristallino il benzilglucoside, anche se si fosse trovato presente nel suddetto estratto sciropposo, ci risultò da una esperienza diretta perchè aggiungendo ad una porzione dell'estratto acetonico primitivo circa 3 gr. di benzilglucoside non si riuscì a riaverlo cristallizzato.

Siamo ricorsi allora ad un processo di dialisi, che ci aveva già dato buoni risultati nel caso analogo della salicina, ma tanto dal liquido interno del dializzatore, come dall'esterno, non si ebbero, per estrazione con etere acetico che delle sostanze sciroppose. Ed altrettanto avvenne sperimentando con altri solventi, quali l'alcool amilico, il cloroformio, il solfuro di carbonio.

Malgrado questi insuccessi, date le proprietà del benzilglucoside e cioè la sua grande solubilità nell'alcool e nell'acqua e la difficoltà che presenta ad assumere forma cristallina, non ci sembra improbabile che la sostanza, la quale si era certamente formata nelle piante dall'alcool benzilico, scindibile in questo per idrolisi, possa essere un composto di natura glucosidica e forse anche il benzilglucoside descritto da E. Fischer.

Ci è grato infine di esprimere i nostri sentiti ringraziamenti al dottor Vincenzo Babini per l'efficace aiuto che ci prestò in queste esperienze.

Meccanica. — *Contributo allo studio delle tensioni elastiche.* Nota II di Umberto Crudeli, presentata dal Corrisp. G. Lauricella.

Segue la verifica degli integrali (4) (1).

Si ha, nell'interno dello spazio S,

$$T = t_{11} + t_{22} + t_{33} = 3(k-1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv} + \Delta^2 \cos \widehat{rv} = (3k-1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv}$$

e, per esempio,

$$t_{11} = (k-1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv} - \frac{k+1}{2}\frac{dr^2}{dv}\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x^2} + \frac{d}{dv}\left(\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}\right),$$

talchè, osservando che

$$\Delta^2\left[\frac{dr^2}{dv}\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x^2}\right] = 4\frac{d}{dv}\left(\frac{\partial^2\frac{1}{r}}{\partial x^2}\right),$$

(1) Questi Rendiconti, 19 febbraio 1911, pag. 207.

abbiamo, sostituendo nella $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha \Delta^2 X_x = 0$,

$$[3k - 1 - 2(k+1)\alpha + 2\alpha] \frac{d}{dv}\left(\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x^2}\right) = 0 .$$

da cui appunto

$$\alpha = \frac{3k-1}{2k} .$$

Lo stesso risultato, evidentemente, si avrebbe considerando un'altra qualunque delle prime sei equazioni delle (2). Inoltre, formando, per esempio,

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} .$$

si ha

$$(k-1)\frac{d}{dv}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\right) - (k+1)\frac{d}{dv}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\right) + 2\frac{d}{dv}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\right) = 0 .$$

E lo stesso risultato si avrebbe, evidentemente, considerando un'altra qualunque delle prime tre equazioni delle (3).

Ciò posto, costruendo le componenti (secondo gli assi x, y, z) della tensione sul contorno σ, cioè costruendo la $t_x = t_{11}\cos nx + t_{12}\cos ny + t_{13}\cos nz$ e le due analoghe, che indicherò rispettivamente con t_y e t_z, ottengo

$$t_x = (k-1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} - (k+1)\, r\cos\widehat{rv}\,\frac{d}{dn}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\right) + \frac{d}{dn}\left(\frac{\partial \cos\widehat{rv}}{\partial x}\right) =$$

$$= (k-1)\frac{\partial \frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} + (k+1)\, r\cos\widehat{rv}\,\frac{d}{dn}\left(\frac{x-\xi}{r^3}\right) + \frac{d}{dn}\left\{\frac{d}{dv}\left(\frac{x-\xi}{r}\right)\right\} =$$

$$= (k-1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} - (k+1)\frac{d\frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} + 3(k+1)\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\cos\widehat{rx}\cos\widehat{rv} -$$

$$- \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\cos\widehat{v\xi} + \frac{d\frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} + (x-\xi)\frac{d}{dn}\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dv}\right) =$$

$$= 3k\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\cos\widehat{rx}\cos\widehat{rv} - \left[\frac{d\frac{1}{r}}{dv}\cos\widehat{nx} + \frac{d\frac{1}{r}}{dn}\cos\widehat{vx} + \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{nv}\right] (1)$$

(1) Evidentemente, è indifferente scrivere $\cos\widehat{v\xi}$ oppure $\cos\widehat{vx}$, mentre $\cos\widehat{rx} = -\cos\widehat{r\xi}$ (essendo implicita la convenzione $\widehat{r\xi} = \widehat{\bar{r}x}$, dove r e $\bar{r}$ hanno la stessa direzione, ma senso opposto).

E, analogamente, si avrebbe

$$t_y = 3k \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{ry} \cos \widehat{r\nu} - \left[\frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} \cos \widehat{ny} + \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{\nu y} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} \cos \widehat{n\nu} \right]$$

$$t_z = 3k \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{rz} \cos \widehat{r\nu} - \left[\frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} \cos \widehat{nz} + \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{\nu z} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \cos \widehat{n\nu} \right].$$

Talchè

$$P_n = t_x \cos nx + t_y \cos ny + t_z \cos nz =$$

$$= 3k \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{rn} \cos \widehat{r\nu} - \left[\frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} + 2 \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{n\nu} \right].$$

Il termine $3k \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{rn} \cos \widehat{r\nu} = -3k \cos \widehat{r\nu} \left(\frac{\cos \widehat{rn}}{r} \right)^2$ tende verso lo zero, allorchè il punto (x, y, z), mantenendosi sulla superficie σ tende verso il punto (ξ, η, ζ), mentre il termine

$$\frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} + 2 \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{n\nu} = -\frac{1}{r} \left(\frac{\cos \widehat{r\nu}}{r} + 2 \frac{\cos \widehat{rn}}{r} \cos \widehat{n\nu} \right)$$

diventa infinito del primo ordine rispetto alla $\frac{1}{r}$ (1). Dunque P_n presenta sul contorno σ la singolarità annunziata.

Infine, indicando con P_ν la componente della suddetta tensione secondo la normale ν, si ha

$$P_\nu = -(1 + 3k \cos^2 \widehat{r\nu}) \frac{d\frac{1}{r}}{dn}$$

che pure diventa sulla σ, per $x = \xi$, $y = \eta$, $z = \zeta$, infinita del prime ordine rispetto alla $\frac{1}{r}$.

La P_n e la P_ν vengono, inoltre, come si vede, ad avere il carattere

(1) Ferme restando le restrizioni imposte alla σ, naturalmente.

d'invarianti rispetto a certe operazioni. Operazioni che risultano manifeste, ripensando al modo con cui la P_n e la P_ν medesime sono state ottenute.

3. Il sistema d'integrali (4) può ottenersi anche prendendo le mosse dai noti triplets elastici del prof. Somigliana:

$$(1)_{\text{I}} \qquad u_x = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} - \frac{k-1}{r} \quad , \quad u_y = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial y} \quad , \quad u_z = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial x\,\partial z}$$

$$(2)_{\text{II}} \qquad v_x = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial y\,\partial x} \quad , \quad v_y = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial y^2} - \frac{k+1}{r} \quad , \quad v_z = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial y\,\partial z}$$

$$(3)_{\text{III}} \qquad w_x = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial z\,\partial x} \quad , \quad w_y = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial z\,\partial y} \quad , \quad w_z = \frac{k}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial z^2} - \frac{k+1}{r}$$

dove intenderemo che nella $r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$, ξ, η, ζ siano le coordinate di un punto fisso (arbitrario) del contorno σ ed x, y, z quelle di un punto generico dello spazio S.

Evidentemente, avremo ancora dei triplets elastici moltiplicando i tre suddetti rispettivamente per $\cos\widehat{\nu x}$, $\cos\widehat{\nu y}$, $\cos\widehat{\nu z}$, formando cioè

$$\begin{array}{lll} u_x \cos\widehat{\nu x} & , \quad u_y \cos\widehat{\nu x} & , \quad u_z \cos\widehat{\nu x} \\ v_x \cos\widehat{\nu y} & , \quad v_y \cos\widehat{\nu y} & , \quad v_z \cos\widehat{\nu y} \\ w_x \cos\widehat{\nu z} & , \quad w_y \cos\widehat{\nu z} & , \quad w_z \cos\widehat{\nu z}\,. \end{array}$$

E sarà un triplet elastico anche il seguente

$$(5) \qquad \begin{cases} u_x \cos\widehat{\nu x} + v_x \cos\widehat{\nu y} + w_x \cos\widehat{\nu z} \\ u_y \cos\widehat{\nu x} + v_y \cos\widehat{\nu y} + w_y \cos\widehat{\nu z} \\ u_z \cos\widehat{\nu x} + v_z \cos\widehat{\nu y} + w_z \cos\widehat{\nu z}\,. \end{cases}$$

Ora, calcolando le tensioni caratteristiche corrispondenti al sistema (5) si troverebbero agevolmente quelle da me costruite nella Nota precedente. Mi limiterò qui a riottenere le tensioni agenti sul contorno σ, le cui componenti, secondo gli assi x, y, z, sono state già indicate con t_x, t_y, t_z.

Se (L_x, L_y, L_z), (M_x, M_y, M_z), (N_x, N_y, N_z) sono rispettivamente i tre sistemi di tensioni, agenti sul contorno σ, relativi ai triplets del profes-

sore Somigliana (come sono stati scritti) si ha, come è noto,

$$\left\{\begin{aligned}
-\mathrm{L}_x &= 3k\cos^2\widehat{rx}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\\
-\mathrm{L}_y &= 3k\cos\widehat{rx}\cos\widehat{ry}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\cos\widehat{nx}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{ny}\\
-\mathrm{L}_z &= 3k\cos\widehat{rx}\cos\widehat{rz}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\cos\widehat{nx}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{nz}
\end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned}
-\mathrm{M}_x &= 3k\cos\widehat{ry}\cos\widehat{rx}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{ny}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\cos\widehat{nx}\\
-\mathrm{M}_y &= 3k\cos^2\widehat{ry}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\\
-\mathrm{M}_z &= 3k\cos\widehat{ry}\cos\widehat{rz}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\cos\widehat{ny}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\cos\widehat{nz}
\end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned}
-\mathrm{N}_x &= 3k\cos\widehat{rz}\cos\widehat{rx}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{nz}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\cos\widehat{nx}\\
-\mathrm{N}_y &= 3k\cos\widehat{rz}\cos\widehat{ry}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial y}\cos\widehat{nz}-\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\cos\widehat{ny}\\
-\mathrm{N}_z &= 3k\cos^2\widehat{rz}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}+\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\,.
\end{aligned}\right.$$

Talchè risulta (ricordando che $\cos\widehat{rx}=-\cos\widehat{r\xi}$)

$$t_x=\mathrm{L}_x\cos\widehat{\nu x}+\mathrm{M}_x\cos\widehat{\nu y}+\mathrm{N}_x\cos\widehat{\nu z}=$$

$$=3k\cos\widehat{rx}\cos\widehat{r\nu}\,\frac{d\frac{1}{r}}{dn}-\left[\frac{d\frac{1}{r}}{dn}\cos\widehat{\nu x}+\frac{d\frac{1}{r}}{d\nu}\cos\widehat{nx}+\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial x}\cos\widehat{n\nu}\right]$$

e le due analoghe. Si ottiene, cioè, sulla σ il sistema di tensioni da me già trovato.

Giova insistere sul fatto che la

$$P_n = t_x \cos \widehat{nx} + t_y \cos \widehat{ny} + t_z \cos \widehat{nz},$$

e la

$$P'_\nu = t_x \cos \widehat{\nu x} + t_y \cos \widehat{\nu y} + t_z \cos \widehat{\nu z}$$

risultano indipendenti dal sistema d'assi costruttivo. E in ciò consiste principalmente l'importanza del nuovo sistema di tensioni. Al fine di rendere ancor più chiara tale osservazione, noterò, per es., che le tensioni agenti sulla σ corrispondentemente al triplet $(1)_1$ del prof. Somigliana, forniscono, evidentemente, la seguente componente secondo la normale ν,

$$L_x \cos \widehat{\nu x} + L_y \cos \widehat{\nu y} + L_z \cos \widehat{\nu z} =$$

$$= 3k \cos \widehat{rx} \cos \widehat{r\nu} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{\nu x} + \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \cos \widehat{nx} + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \cos \widehat{n\nu}$$

Ora, sempre intendendo che il punto (ξ, η, ζ) sia un punto fisso del contorno σ, e ν la normale a σ nel punto medesimo, la suddetta componente normale presenta, evidentemente, sulla σ una singolarità. Tale singolarità è di ordine superiore rispetto alla $\frac{1}{r}$, finchè l'asse delle x ha una direzione *generica* (1). Ma, prendendo, come sistema di assi costruttivo, un sistema di assi in cui l'asse delle x coincida con ν, essa non è più tale.

Invece, nel sistema di tensioni da me costruito, la componente normale (sia rispetto alla ν che alla n) risulta indipendente dalla scelta del sistema di assi costruttivo.

4. Come applicazione del sistema di tensioni, che ho qui trovato, risolverò il seguente problema:

Costruire, nello spazio S, *un sistema di tensioni caratteristiche, corrispondentemente ad una assegnata dilatazione cubica* θ.

Come è ben noto, il problema dell'equilibrio elastico non è determinato quando sia assegnata soltanto la dilatazione cubica θ, ma si può chiedere appunto di costruire *un* sistema di tensioni, al quale corrisponda, nello spazio S finito (semplicemente connesso) occupato dal corpo, l'assegnata dilatazione cubica.

Se indichiamo con $\varphi(\xi, \eta, \zeta)$ una funzione finita e continua del punto (ξ, η, ζ) della superficie contorno σ, avremo che anche

$$(I)_{bis} \qquad \mu \int_\sigma \varphi t_{ih}(\xi, \eta, \zeta ; x, y, z)\, d\sigma \qquad (i, h = 1, 2, 3)$$

(1) Con tale parola s'intende implicitamente esclusa la direzione ν.

rappresenterà (1) un sistema di tensioni caratteristiche. Al quale corrisponde la dilatazione cubica

$$\theta = \frac{\mu}{3\lambda + 2\mu} \int_\sigma (t_{11} + t_{22} + t_{33})\, \varphi\, d\sigma =$$

$$= \frac{\mu(3k-1)}{3\lambda + 2\mu} \int_\sigma \varphi \frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} d\sigma = \int_\sigma \varphi \frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} d\sigma .$$

Ora, tendendo col punto interno $(x\,,y\,.\,z)$ verso un punto del contorno σ, si ha, al limite

$$(\mathrm{II})_{bis} \qquad 2\pi\varphi_0 + \int_\sigma \varphi \frac{d\frac{1}{r}}{d\nu} d\sigma = \theta_0 .$$

Intesa assegnata la θ_0 (e, perciò, la θ nell'interno di S, essendo ivi $\Delta^2\theta = 0$) si ha così la nota equazione integrale del problema interno del Dirichlet. E. determinata la φ, mediante la $(\mathrm{II})_{bis}$, avremo, sostituendo in $(\mathrm{I})_{bis}$, *un* sistema di tensioni caratteristiche corrispondente ad un'assegnata dilatazione cubica.

Matematica. — *Sur les transformations de contact spéciales et le théorème de Jacobi.* Nota di Th. De Donder, presentata dal Socio V. Volterra.

1. *Formule fondamentale* — La transformation

$$\begin{cases} x_i^\times = x_i^\times(x\,,y\,,t) \\ y_i^\times = y_i^\times(x\,,y\,,t) \end{cases} \qquad i = 1\,,\ldots n$$

définit une transformation de contact spéciale, quand on a l'identité en $x_1 \ldots x_n\,,\, y_1 \ldots y_n$ et t:

$$(1) \qquad \sum_1^n{}_i\, y_i\, \delta x_i - \sum_1^n{}_i\, y_i^\times\, \delta x_i^\times = \delta \mathrm{U}(x\,,y\,,t)$$

où $\mathrm{U}(x\,,y\,,t)$ représente une fonction $x_1 \ldots x_n\,,\, y_1 \ldots y_n$ et t. On a posé $\delta t = 0$.

Exprimons les y et $y^\times$ en fonction des $x\,,x^\times\,,t$, et posons:

$$\mathrm{U}(x\,,y\,,t) = \mathrm{V}(x\,,x^\times\,,t) .$$

De (1), on déduira ainsi l'identité en $x\,,x^\times$ et t:

$$(1') \qquad \sum_1^n{}_i\, y_i\, \delta x_i - \sum_1^n{}_i\, y_i^\times\, \delta x_i^\times = \delta \mathrm{V}(x\,,x^\times\,,t);$$

d'où

$$(2)\qquad \begin{cases} y_i = \dfrac{\partial V(x\,,\,x^\times\,,\,t)}{\partial x_i}\,, \\ y_i^\times = -\dfrac{\partial V(x\,,\,x^\times\,,\,t)}{\partial x_i^\times}\,. \end{cases}$$

Considérons maintenant les $2n$ équations différentielles quelconques:

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx_i}{dt} = X_i(x\,,\,y\,,\,t) \\ \dfrac{dy_i}{dt} = Y_i(x\,,\,y\,,\,t) \end{cases} \qquad i = 1\,,\,\ldots\,n\,.$$

et posons, en vertu de ces équations:

$$\frac{d}{dt}\,f(x\,,\,y\,,\,t) \equiv \frac{\partial f(x\,,\,y\,,\,t)}{\partial t} + \sum_1^n{}_i \left(\frac{\partial f(x\,,\,y\,,\,t)}{\partial x_i}\,X_i + \frac{\partial f(x\,,\,y\,,\,t)}{\partial y_i}\,Y_i \right).$$

où l'on a écrit X_i pour $X_i(x\,,\,y\,,\,t)$, et de même pour Y_i.

Prenons la dérivée $\dfrac{d}{dt}$ des deux membres de l'identité (1'): en remarquant que les opérations $\dfrac{d}{dt}$ et δ sont permutables et en utilisant (2), on obtient, après quelques calculs:

$$(4)\qquad \sum_1^n{}_i \left(\frac{dy_i}{dt}\,\delta x_i - \frac{dx_i}{dt}\,\delta y_i \right) = \sum_1^n{}_i \left(\frac{dy_i^\times}{dt}\,\delta x_i^\times - \frac{dx_i^\times}{dt}\,\delta y_i^\times \right) + \delta\,\frac{\partial V(x\,,\,x^\times\,,\,t)}{\partial t}\,.$$

C'est la *formule fondamentale*, que nous avions en vue. Elle fournira une identité en $x\,,\,x^\times\,,\,t$, si nous remplaçons $\dfrac{dx_i}{dt}$ par X_i, $\dfrac{dy_i}{dt}$ par Y_i, $\dfrac{dx_i^\times}{dt}$ par $\dfrac{\partial x_i^\times}{\partial t} + \sum_1^n{}_k \left(\dfrac{\partial x_i^\times}{\partial x_k}\,X_k + \dfrac{\partial x_i^\times}{\partial y_k}\,Y_k \right)$, de même pour les $\dfrac{dy_i^\times}{dt}$, et si enfin nous exprimons les y en fonction des $x\,,\,x^\times\,,\,t$, au moyen de (2).

Remarquons qu'en vertu de (1), on pourrait exprimer les x et y en fonction des $x^\times\,,\,y^\times\,,\,t$; posons alors:

$$V(x\,,\,x^\times\,,\,t) = W(x^\times\,,\,y^\times\,,\,t)\,.$$

La formule fondamentale (4) devient, en utilisant (2):

$$(4')\qquad \sum_1^n{}_i \left(\frac{dy_i}{dt}\,\delta x_i - \frac{dx_i}{dt}\,\delta y_i \right) = \sum_1^n{}_i \left(\frac{dy^\times}{dt}\,\delta x^\times - \frac{dx_i^\times}{dt}\,\delta y^\times \right) + \\ + \delta \left(\frac{\partial W(x^\times\,,\,y^\times\,,\,t)}{\partial t} - \sum_1^n{}_i\, y_i\,\frac{\partial x_i(x^\times\,,\,y^\times\,,\,t)}{\partial t} \right)$$

où $x_i(x^\times\,,\,y^\times\,,\,t)$ représente x_i exprimé en fonction des $x^\times\,,\,y^\times\,,\,t$.

2. *Equations canoniques de Hamilton.* — Considérons le système canonique

$$(5)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx_i}{dt} = \dfrac{\partial H(x, y, t)}{\partial y_i} \\ \dfrac{dy_i}{dt} = -\dfrac{\partial H(x, y, t)}{\partial x_i} \end{cases} \qquad i = 1, \dots n$$

et effectuons la transformation de contact spéciale des x, y en $x^\times, y^\times$ définie par (1); si l'on pose, dans la formule fondamentale (4)

$$\mathcal{H}(x^\times, y^\times, t) \equiv H(x, y, t) + \frac{\partial W(x^\times, y^\times, t)}{\partial t} - \sum_1^n{}_i\, y_i \frac{\partial x_i(x^\times, y^\times, t)}{\partial t}$$

on trouvera immédiatement que

$$(5')\qquad \begin{cases} \dfrac{dx_i^\times}{dt} = \dfrac{\partial \mathcal{H}(x^\times, y^\times, t)}{\partial y_i^\times} \\ \dfrac{dy_i^\times}{dt} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}(x^\times, y^\times, t)}{\partial x_i^\times} \end{cases}$$

Les équations transformées sont encore canoniques; la fonction caractéristique est devenue $\mathcal{H}(x^\times, y^\times, t)$.

Supposons maintenant que $y_1^\times \dots y_p^\times$ $(p \leq n)$ soient des *invariants* (en involution) du système canonique (5); on aura $\dfrac{dy_\lambda}{dt} = 0$, $(\lambda = 1 \dots p)$, d'où

$$\frac{\partial \mathcal{H}(x^\times, y^\times, t)}{\partial x_\lambda^\times} = 0.$$

La nouvelle fonction caractéristique $\mathcal{H}(x^\times, y^\times, t)$ est donc indépendante de $x_1^\times, \dots x_p^\times$; d'autre part, les $y_1^\times, \dots y_p^\times$ pourront être remplacés par des constantes arbitraires. Il en résulte que le système (5') se réduit *a un système canonique de* $2n - 2p$ *équations en* $x_{p+1}^\times \dots x_n^\times, y_{p+1}^\times \dots y_n^\times, t$ et d'un autre système de p équations en $x_1^\times \dots x_p^\times, t$, qui s'intégrera ensuite au moyen de p quadratures.

On peut voir ce résultat, lorsque les invariants $y_\lambda^\times$ sont indépendants de t, dans une note récente de M. Burgatti (1).

(1) P. Burgatti, *Sulla trasformazione e sulla riduzione dei sistemi Hamiltoniani.* Rendiconti R. Acc. dei Lincei, Roma, vol. XIX. 1910, pag. 566. Les deux exemples indiqués par M. Burgatti, à la fin de sa Note, montrent suffisamment l'intérêt de cette propriété. M. Burgatti a donné une méthode pour trouver les transformations de contact qui servent à la réduction des systèmes canoniques; cette méthode subsiste ici, sans modification.

3. *Théorème de Jacobi généralisé.* — Supposons que $V(x, x^\times, t)$ soit l'intégrale complète de l'équation aux dérivées partielles

$$H\left(x, \frac{\partial V}{\partial x}, t\right) + \frac{\partial V}{\partial t} = 0;$$

les $x^\times$ jouent le rôle de n constantes arbitraires distinctes, et $H\left(x, \frac{\partial V}{\partial x}, t\right)$ repsésente le résultat obtenu en remplaçant, dans $H(x, y, t)$, les y_i par $\frac{\partial V}{\partial x_i}$ $(i = 1, \dots n)$. Cette fonction $V(x, x^\times, t)$ définissant la transformation de contact (2), considérons la formule fondamentale (4), ainsi que les équations canoniques (5); nous avons l'identité en $x, x^\times, t$:

$$-\delta\left(H(x, y, t) + \frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial t}\right) = \sum_1^n \left(\frac{dy_i^\times}{dt}\delta x_i^\times - \frac{dx_i^\times}{dt}\delta y_i^\times\right).$$

Mais $H(x, y, t)$ exprimé en fonction des $x, x^\times, t$ devient

$$H\left(x, \frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial x}, t\right),$$

à cause de (2); il en résulte que, dans le premier membre de la relation précédente, l'expression entre parenthèses est identiquement nulle; d'où

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{dx_i^\times}{dt} = 0 \\ \dfrac{dy_i^\times}{dt} = 0; \end{array}\right.$$

ce qui est le théorème (direct) de Jacobi [1]. Pour généraliser ce théorème, il suffira de supposer qu'on connaisse une fonction $V(x, x^\times, t)$, telle que $\frac{\partial\left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \dots \frac{\partial V}{\partial x_n}\right)}{\partial(x_1^\times \dots x_n^\times)}$ soit différent de zéro et telle qu'on ait identiquement [2]

$$H\left(x, \frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial x}, t\right) + \frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial t} \equiv \psi\left(\frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial x^\times}, t\right),$$

où ψ est une fonction quelconque; autrement dit, il suffira que le premier membre soit exprimable en fonction des $\frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial x_i^\times}$ et de t. Il résulte immédiatement de ce qui précède que

$$-\delta\psi\left(\frac{\partial V(x, x^\times, t)}{\partial x^\times}, t\right) = \sum_1^n \left(\frac{dy_i^\times}{dt}\delta x_i^\times - \frac{dx_i^\times}{dt}dy_i^\times\right).$$

[1] On sait, et l'on verrait de même, que si le premier membre se réduisait à une fonction des $x^\times$ et de t, l'intégration du système (5) s'effectuerait au moyen de n quadratures.

[2] Le théorème réciproque de Jacobi pourrait se retrouver au moyen de la formule (4).

Retournons aux $2n$ variables $x^\times, y^\times$; d'où:

$$\begin{cases} \dfrac{dx_i^\times}{dt} = \dfrac{\partial \psi(y^\times, t)}{\partial y_i^\times} \\ \dfrac{dy_i^\times}{dt} = 0, \end{cases}$$

et l'*intégration du système canonique* (5) *se réduira à n quadratures.* En particulier, si l'on suppose que H est indépendant de t, et si l'on pose $\psi(y^\times, t) \equiv y_n^\times$, on retrouve un résultat dû à M. Burgatti (Note citée).

4. *Systèmes non-holonomes, systèmes perturbés.* — Les considérations précédentes s'étendent aisement à l'étude de certains systèmes non-holonomes, ainsi qu'aux équations canoniques qui se présentent dans celle des systèmes perturbés. On pourrait généraliser de cette manière certains résultats obtenus par MM. Appell et Dautheville (1) pour les premiers systèmes, et les théorèmes de Morera (2) et de M. Poincaré (3) concernant les systèmes perturbés.

Matematica. — *Sopra una nuova proprietà delle trasformazioni birazionali nello spazio ordinario.* Nota di M. Pannelli, presentata dal Corrisp. G. Castelnuovo.

Il noto teorema del Cremona (4): « Se fra i punti di due piani ha « luogo una corrispondenza birazionale con soli punti fondamentali ordinarî, « il numero di questi punti è lo stesso per entrambi i piani », si può dimostrare seguendo due metodi differenti.

Un primo metodo, tenuto dal Cremona stesso, consiste nell'esprimere che i punti doppî del fascio di curve, che sopra uno dei piani dati corrisponde ad un fascio di rette dell'altro, debbono venir tutti assorbiti dai punti fondamentali di quel piano e dalle curve degeneri del fascio.

Un secondo metodo si ha calcolando in due maniere diverse il genere della Jacobiana della rete di curve, che sopra uno dei piani dati corrisponde alle rette dell'altro, e poi eguagliando i due risultati così ottenuti (5).

(1) S. Dautheville, *Sur les systèmes non-holonomes.* Bull. Soc. math. de France, t. XXXVII, 1909.

(2) G. Morera, *Sulle equazioni dinamiche di Hamilton.* Atti R. Accad. di Torino, vol. XXXIX, 1903-1904.

(3) H. Poincaré, *Sur une généralisation de la méthode de Jacobi.* Comptes rendus. Paris, 13 décembre 1909.

(4) *Sulle trasformazioni geometriche delle figure piane.* Memorie dell'Acc. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, tomo V, serie 2ª.

(5) Per questo metodo veggasi la mia Nota: *Sopra una proprietà delle trasformazioni birazionali nello spazio ordinario.* Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XIX, serie 5ª (1910).

Questi due metodi applicati alle trasformazioni birazionali nello spazio ordinario, conducono a due relazioni distinte fra gli elementi fondamentali.

La relazione che nasce dal secondo metodo trovasi stabilita nella mia Nota dianzi citata; quella che si ricava col primo metodo costituisce l'oggetto della Nota presente. Ma la sua dimostrazione viene esposta sommariamente, alcuni sviluppi non potendo qui trovar posto, a causa della loro estensione.

1. Per applicare al piano il metodo del Cremona, è necessario conoscere la riduzione prodotta da un punto-base r^{upio}, sul numero dei punti doppî di un fascio di curve. Quindi, volendo seguire il metodo analogo nello spazio, bisogna trovare la riduzione che sul numero dei punti doppî di un fascio di superficie producono gli elementi multipli della base del fascio stesso. Questa riduzione, sin qui nota soltanto in casi particolari (1), viene data dal teorema seguente, che sarà dimostrato in un altro lavoro:

« Un fascio di superficie φ dell'ordine n abbia la base costituita da t « punti P_l e da τ curve C_i. Ogni punto P_l sia multiplo (ordinario) secondo « l ($l > 1$), per ciascuna superficie φ e il cono in esso tangente alla super- « ficie medesima vari col variare di questa nel fascio. Così ogni curva C_i, « d'ordine m_i e rango r_i, sia multipla (ordinaria) secondo i per ciascuna « superficie φ, e gli i piani tangenti in uno stesso punto di C_i alla superficie « medesima varino col variare di questa nel fascio. Inoltre, ogni curva C_i « passi con h_{il} rami per ciascun punto P_l e si appoggi ad ogni altra curva « C_j ($j \geq i$) in k_{ij} punti. Infine, il fascio dato contenga δ superficie dege- « neri, ciascuna delle quali sia composta da due superficie A e B, che si « taglino, fuori della base, secondo una curva Δ_δ, dell'ordine μ_δ e del ge- « nere π_δ, la quale passi con $p_{\delta l}$ rami per ogni punto P_l e si appoggi in « $q_{\delta i}$ punti ad ogni curva C_i. In tali ipotesi, il numero D dei punti doppî « del fascio è somministrato dalla formula:

$$D = 4(n-1)^3 - \sum_l 2(l-1)^2(2l+1) -$$

$$- \sum_i [2(6i^2 - 3i - 1)n - 2(4i^3 + 3i^2 - 4i - 1)]m_i +$$

$$+ \sum_i (4i^3 - 3i^2 + 1)r_i + \sum_{il} 2[2i^2(3l - 2i) - 3il - (l - 2i)]h_{il} +$$

$$+ \sum_{ij} 2[2i^2(3j - i) - 3ij - (j - i)]k_{ij} -$$

$$- \sum_\delta 2(4\mu_\delta + 3\pi_\delta - 3) + \sum_{\delta l} 4p_{\delta l} + \sum_{\delta l} 2q_{\delta i}.$$

(1) Per questi casi veggasi: 1°. Cremona, *Preliminari di una teoria geometrica delle superficie*, n. 125; 2°. Pieri, *Sopra alcuni problemi riguardanti i fasci di curve e di superficie algebriche*, Giornale di Battaglini, vol. XXIV (1886); 3°. Guccia, *Sur les*

Questa formula può essere messa sotto un aspetto molto più semplice, introducendo il genere aritmetico P di una superficie φ del fascio, l'invariante Ω di Castelnuovo-Enriques della superficie medesima, e il genere p della curva semplice, che con le curve C_i completa la base del fascio (1). Infatti, se si ricordano le espressioni di questi tre caratteri in funzione dell'ordine n delle superficie φ e delle caratteristiche de' suoi elementi multipli (2) si trova facilmente:

$$(1) \qquad D = 24P - 2\Omega + 2p - 2t - 2\sum_i m_i + \sum_i r_i + 20 -$$

$$- \sum_\delta 2(4\mu_\delta + 3\pi_\delta - 3) + \sum_{\delta l} 4p_{\delta l} + \sum_{\delta i} 2q_{\delta i} .$$

2. Ciò premesso, suppongasi di avere due spazî Σ e Σ', fra i punti dei quali abbia luogo una corrispondenza birazionale.

La base del sistema omaloidico $|\varphi|$ formato dalle superficie φ di Σ corrispondenti ai piani α' di Σ', risulti costituito da τ curve C_i, e da σ punti P_l, di cui s siano semplici ($l = 1$), e i rimanenti $t = \sigma - s$ siano multipli secondo l ($l > 1$). In ogni punto semplice P_1 le superficie φ non abbiano alcun contatto fra loro, e rispetto agli altri elementi fondamentali di Σ si comportino in modo da soddisfare alle medesime condizioni imposte nel n. precedente alle superficie del fascio ivi considerato.

Ipotesi e notazioni analoghe valgano per gli elementi fondamentali dello spazio Σ'.

Ora nel sistema di superficie $|\varphi|$ prendasi un fascio (φ), il quale corrisponde in Σ ad un fascio (α') di piani α' dello spazio Σ'.

Il numero dei punti doppî del fascio (φ) è dato dalla formula (1), tenendo conto delle seguenti proprietà particolari, di cui gode il fascio medesimo, come appartenente ad un sistema omaloidico.

1°) Ogni superficie φ è razionale, epperò si ha:

$$P = 0 :$$

2°) La curva (semplice e variabile col fascio (φ)), che insieme con le curve fondamentali C_i, completa la base del fascio medesimo, è la curva dello spazio Σ, che corrisponde ad una retta di Σ', all'asse del fascio (α') di piani, e quindi anche essa è razionale; perciò si ha pure:

$$p = 0 .$$

---

points doubles d'un faisceau de surfaces algebriques. Comptes rendus (1895); 4°. Segre, *Intorno ad un carattere delle superficie e delle varietà superiori algebriche.* Atti dell'Acc. delle Scienze di Torino, vol. XXXI (1895).

(1) Se questa curva manca è da porre $p = 1$.

(2) Per queste espressioni si può vedere la mia Nota ricordata in principio.

3°) Ogni superficie φ è rappresentabile punto per punto sul piano α', che le corrisponde in Σ'. Essa contiene s punti, ai quali corrispondono sul piano α' altrettante curve razionali, e possiede $\sum_{i'} m'_{i'}$ curve eccezionali, essendo $m'_{i'}$ l'ordine di una curva fondamentale $C'_{i'}$. Quindi il suo invariante Ω è dato dalla formula (1):

$$\Omega = 10 + s - \sum_{i'} m'_{i'}.$$

4°) Infine, il fascio (φ) contiene σ' superficie degeneri, poichè ad ogni piano del fascio (α'), che passi per uno dei σ' punti fondamentali $P'_{i'}$ di Σ' corrisponde in Σ una superficie composta dalla superficie A corrispondente al Punto $P'_{i'}$ e da una superficie B, che con la precedente costituisce una superficie φ.

Questa superficie B è rappresentabile punto per punto sul piano α' e le sue sezioni piane hanno per immagini, sopra α', curve, che posseggono in $P'_{i'}$ un punto multiplo secondo l'. Quindi alle direzioni uscenti da questo punto e situate sul piano α' corrispondono biunivocamente sulla superficie B i punti di una curva razionale dell'ordine l'. Questa curva è l'intersezione Δ_δ fuori delle curve fondamentali C_i, delle due superficie A e B. Si ha pertanto:

$$\mu_\delta = l' \qquad \pi_\delta = 0.$$

Inoltre, ad un punto fondamentale P_l di Σ corrisponde in Σ' una superficie A', la quale possiede nel punto $P'_{i'}$ dianzi considerato, un punto di moltiplicità $p_{\delta l}$, in modo che essa viene tagliata dal piano α' secondo una curva avente in $P'_{i'}$ un punto di eguale moltiplicità. Così sul piano α' restano determinate $p_{\delta l}$ direzioni uscenti da $P'_{i'}$, alle quali corrispondono altrettanti punti M sulla curva Δ_δ. Ma quelle direzioni sono tangenti in $P'_{i'}$ alla superficie A', ai punti della quale corrispondono i punti infinitamente vicini a P_l; dunque questi $p_{\delta l}$ punti M di Δ_δ sono infinitamente vicini a P_l. Ciò dimostra che la curva Δ_δ ha in P_l un punto multiplo secondo $p_{\delta l}$; epperò si conclude che questa curva Δ_δ possiede in ogni punto P_l di Σ un punto di moltiplicità eguale a quella che ha in $P'_{i'}$ la superficie di Σ' corrispondente a quel punto P_l.

Infine, in modo analogo si trova che la medesima curva Δ_δ si appoggia ad ogni curva C_i di Σ in un numero $q_{\delta i}$ di punti eguale alla moltiplicità di $P'_{i'}$ per la superficie di Σ' corrispondente a quella curva C_i.

Ora è noto che la Jacobiana del sistema omaloidico delle superficie φ' di Σ', corrispondenti ai piani α di Σ, è costituita dalle superficie di Σ',

(1) Castelnuovo-Enriques, *Sopra alcune questioni fondamentali nella teoria delle superficie algebriche*, nn. 5 e 21. Annali di Matematica, tomo VI, serie III (1900).

che corrispondono alle curve C_i e ai punti P_l di Σ, contate rispettivamente *una* e *due* volte; ed inoltre che la medesima Jacobiana possiede in ogni $P'_{l'}$ un punto multiplo secondo $4l' - 2$. Quindi facendo la somma dei rami con i quali una curva Δ_δ passa per tutti i punti P_l, e dei punti in cui si appoggia a tutte le curve C_i, si ha:

$$\sum_l 2p_{\delta l} + \sum_i q_{il} = 4l' - 2$$

donde estendendo la somma medesima a tutte le σ' curve Δ_δ, si ricava:

$$\sum_{\delta l} 2p_{\delta l} + \sum_{\delta i} r_{il} = 4\sum l' - 2\sigma'.$$

In tal modo sono noti, per il caso attuale, i valori dei differenti termini, che figurano nella formula (1). Quindi, sostituendo, si trova:

Il numero dei punti doppî del fascio (φ) è dato dalla formula:

$$D = 2\sum_{i'} m'_{i'} + 2\sigma' - 2\sum_i m_i - 2\sigma + \sum r_i.$$

D'altra parte, a questo fascio (φ) di Σ corrisponde in Σ' un fascio (α') di piani, e, come sarà dimostrato altrove, fra i piani di questo fascio *solamente* quelli che riescono tangenti alle curve fondamentali $C'_{i'}$ di Σ', hanno per corrispondenti nel fascio (φ) superficie dotate di un punto doppio situato fuori degli elementi fondamentali di Σ. Quindi, essendo $r'_{i'}$ il rango di una curva $C'_{i'}$, si ha ancora:

$$D = \sum_{i'} r'_{i'}.$$

Dal confronto di questa formula con la precedente si deduce la relazione:

$$2\sigma + 2\sum_i m_i - \sum_i r_i = 2\sigma' + 2\sum_{i'} m'_{i'} - \sum_{i'} r'_{i'} \tag{2}$$

la quale lega fra loro gli elementi fondamentali dei due spazî Σ e Σ'.

Ma questa relazione può esser messa sotto una forma più semplice e ben più notevole.

Se si indica con ϱ_i il genere di una curva C_i, si ha:

$$2(\varrho_i - 1) = r_i - 2m_i,$$

donde, essendo τ il numero delle curve C_i, si ricava:

$$2\sum_i \varrho_i - 2\tau = \sum_i r_i - 2\sum_i m_i.$$

Analogamente si ottiene:

$$2\sum_{i'}\varrho'_{i'} - 2\tau' = \sum_{i'} r'_{i'} - 2\sum_{i'} m'_{i'} .$$

In virtù di queste due formule, dalla (2) si deduce infine il teorema seguente:

« Se fra i punti di due spazî Σ e Σ' ha luogo una corrispondenza bi-« razionale, i cui elementi fondamentali soddisfino alle condizioni ad essi « imposte in principio di questo n. 2, fra gli elementi stessi sussiste la « relazione:

$$\sigma + \tau - \sum_{i}\varrho_i = \sigma' + \tau' - \sum_{i'}\varrho'_{i'} ,$$

« nella quale σ e τ indicano rispettivamente i numeri dei punti e delle « curve fondamentali dello spazio Σ, e ϱ_i $(i = 1, 2, \ldots \tau)$ è il genere di « una di queste curve: i simboli $\sigma' . \tau' , \varrho'$ hanno i medesimi significati ri-« spetto agli elementi fondamentali dello spazio Σ' ».

3. Le due proprietà delle trasformazioni birazionali dello spazio dimostrate nella mia Nota più volte citata e nella Nota attuale, sono state rispettivamente dedotte dalla considerazione della superficie Jacobiana del sistema omaloidico formato dalle superficie di uno spazio, che corrispondono ai piani dell'altro spazio, e dal numero dei punti doppî (gruppo Jacobiano) di un fascio contenuto nel sistema anzidetto. È quindi probabile che l'esame della curva Jacobiana di una rete di superficie appartenente al sistema medesimo, conduca a qualche altra relazione fra gli elementi fondamentali dei due spazî, diversa da quelle già ottenute. Questo studio mi propongo di fare in seguito.

Matematica. — *Sopra l'equazione integrale di Volterra di seconda specie con un limite dell'integrale infinito.* Nota del dott. G. C. Evans, presentata dal Corrisp. G. Lauricella.

§ 1.

1. Consideriamo l'equazione

$$u(x) = \varphi(x) + \int_x^{\infty} \frac{G(x , \xi)}{f(\xi)\, g(x)}\, u(\xi)\, d\xi \tag{1}$$

ove sono continue le funzioni $f(\xi) . g(x)$. Per mezzo di una trasformazione della funzione $u(x)$

$$u(x) = \frac{u_1(x)}{g(x)}$$

l'equazione (1) può scriversi nella forma

$$(2) \qquad u_1(x) = \varphi(x)\, g(x) + \int_x^x \frac{G(x,\xi)}{f(\xi)\, g(\xi)}\, u_1(\xi)\, d\xi .$$

Trovata la funzione $u(x)$ in modo che la (1) sia soddisfatta, viene trovata $u_1(x)$ in modo che la (2) è soddisfatta, e reciprocamente, trovata $u_1(x)$ tale che soddisfaccia la (2), può trovarsi $u(x)$ tale che sia soddisfatta la (1).

2. Consideriamo dunque l'equazione

$$(3) \qquad u(x) = \varphi(x) + \int_x^\infty \frac{G(x,\xi)}{f(\xi)}\, u(\xi)\, d\xi .$$

Porremo

$$\varphi'(x) = \frac{d}{dx}\varphi(x)$$

$$f'(x) = \frac{d}{dx}\psi(x)$$

$$G_{10}(x,y) = \frac{\partial}{\partial x} G(x,y)$$

$$G_{01}(x,y) = \frac{\partial}{\partial y} G(x,y)$$

e considereremo le ipotesi seguenti delle quali faremo uso in parte o del tutto nei teoremi da svolgersi:

a) *Nel tratto* $x \geqq a$, *sia* $\varphi(x)$ *continua* (1), *finita in valore assoluto* $< M$, *e tale che* $\lim_{x=\infty} \varphi(x) = \varphi(\infty)$ *esista, e sia* $f(x)$ *continua e positiva* (> 0); *e nel campo* $y \geqq x \geqq a$ *sia la funzione* $G(x,y)$ *continua, e finita in valore assoluto* $< M$.

L'ipotesi a) non esclude che $\lim_{x=\infty} f(x) = 0$, o che $\lim_{x=\infty} f(x) = \infty$.

b) *Nel tratto* $x \geqq a$ *le funzioni* $\varphi'(x)$, $f(x)$ *siano continue e finite in valore assoluto* $< M$; *nel campo* $y \geqq x \geqq a$ *le funzioni* $G_{10}(x,y)$ *e* $G_{01}(x,y)$ *siano continue* (2), *e finite in valore assoluto* $< M$; *e sia* $G(x,y)$ *tale che esista*

$$\lim_{\substack{x=\infty \\ y=\infty}} G(x,y) = G(\infty,\infty) \geqq 0 .$$

c) *Sia* $\varphi(\infty) = 0$.

(1) « Continua in un punto » s'intende anche finita nel punto.

(2) Bastano condizioni meno ristrettive sulle funzioni G_{01} e G_{10}. Si vedano per esempio le condizioni A), A'). Trans. American Math. Soc., vol. II, pp. 397-405, n. 4, oct. 1910.

3. Sull'equazione (3) facciamo la sostituzione

$$x = \frac{1}{z} \quad , \quad \xi = \frac{1}{\eta} \quad , \quad d\xi = -\frac{1}{\eta^2}\, d\eta .$$

Avremo, se una soluzione esiste,

$$(4) \qquad u\left(\frac{1}{z}\right) = \varphi\left(\frac{1}{z}\right) + \int_0^z \frac{G\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\xi}\right)}{\eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right)} u\left(\frac{1}{\eta}\right) d\eta .$$

In questa equazione si ha

$$\begin{cases} \varphi\left(\frac{1}{z}\right) = \varphi(x) \\ \frac{d}{dz}\, \varphi\left(\frac{1}{z}\right) = -\frac{1}{z^2}\, \varphi'\left(\frac{1}{z}\right) = -x^2 \varphi'(x) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right) = \frac{1}{\xi^2} f(\xi) \\ \frac{d}{d\eta}\left(\eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right)\right) = 2\eta f\left(\frac{1}{\eta}\right) - f'\left(\frac{1}{\eta}\right) = \frac{2}{\xi} f(\xi) - f'(\xi) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\eta}\right) = G(x, \xi) \\ \frac{\partial}{\partial z} G\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\eta}\right) = -\frac{1}{z^2} G_{10}\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\eta}\right) = -x^2 G_{10}(x, \xi) \\ \frac{\partial}{\partial \eta} G\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\eta}\right) = -\frac{1}{\eta^2} G_{01}\left(\frac{1}{z}, \frac{1}{\eta}\right) = -\xi^2 G_{01}(x, \xi) . \end{cases}$$

Supponiamo che l'ipotesi a) valga e che

$$\int_a^\infty \frac{d\xi}{f(\xi)} = \lim_{x=\infty} \int_a^x \frac{d\xi}{f(\xi)} = \lim_{z=0} \int_z^{\frac{1}{a}} \frac{d\eta}{\eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right)} = \int_0^{\frac{1}{a}} \frac{d\eta}{\eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right)}$$

esista. Allora si ha [1] che esiste una soluzione ed una solamente, la quale è finita e continua in tutto il campo, escluso al più un numero finito di punti di tale campo. Anzi, in virtù dell'esistenza dell'integrale (α), questa soluzione non avrà alcun punto di discontinuità. Quindi, tornando all'equazione (3) noi abbiamo il teorema seguente:

Teorema I. *Se vale l'ipotesi* a) *e se*

$$\lim_{x=\infty} \int_a^x \frac{d\xi}{f(\xi)}$$

[1] Trans. American Math. Soc., vol. II, n. 4, pag. 398, oct. 1910.

esiste, ne segue che dell'equazione (3) *esiste una e una sola soluzione* $u(x)$, *finita e continua per* $x \geq a$ *eccettuato al più un numero finito di punti. Questa soluzione anzi è continua dappertutto e tale che* $\lim_{x=\infty} u(x)$ *esiste.*

Supponiamo ora che le ipotesi a) b) c) valgano. Inoltre si supponga che possa trovarsi una costante M tale che

$$\left.\begin{array}{ll} (\mathrm{I}') & \dfrac{1}{x} f(x) \quad < \mathrm{M} \\ (\mathrm{I}'') & x^2 |\varphi'(x)| \quad < \mathrm{M} \\ (\mathrm{I}''') & x^2 |\mathrm{G}_{10}(x, y)| < \mathrm{M} \\ (\mathrm{I}^{\mathrm{IV}}) & y^2 |\mathrm{G}_{01}(x, y)| < \mathrm{M} \end{array}\right\} \quad y \geq x \geq a .$$

In conseguenza di queste ipotesi l'equazione (4) diviene un'equazione già da me trattata (1). In questo caso in virtù della (I') l'integrale

$$\int_z^{\frac{1}{a}} \frac{d\eta}{\eta^2 f\left(\frac{1}{\eta}\right)}$$

diverrà infinito quando z s'avvicinerà a 0. Perciò se (*i*) $\mathrm{G}\left(\frac{1}{0}, \frac{1}{0}\right) < 0$, si ha che esiste una soluzione continua nell'intervallo $0 \leq z \leq \frac{1}{a}$; e se (*ii*) $\mathrm{G}\left(\frac{1}{0}, \frac{1}{0}\right) > 0$, si ha che esiste un numero infinito di soluzioni continue nello stesso intervallo, le quali possono scriversi nella forma

$$u\left(\frac{1}{z}\right) = \mathrm{U}\left(\frac{1}{z}\right) + \mathrm{CW}\left(\frac{1}{z}\right)$$

dove C è una costante arbitraria (2). Si ha inoltre che ogni soluzione la quale sia continua, eccetto in un numero finito di punti nel tratto $0 \leq z \leq \frac{1}{a}$, deve essere finita e continua quando $z = 0$ (3).

Tornando ancora all'equazione (3) avremo il

Teorema 2. *Se sussistono le ipotesi* a) b) c) *ed inoltre si ha*

$$\left.\begin{array}{ll} \dfrac{1}{x} f(x) \quad < \mathrm{M} \\ x^2 |\varphi'(x)| \quad < \mathrm{M} \\ x^2 |\mathrm{G}_{10}(x, y)| < \mathrm{M} \\ y^2 |\mathrm{G}_{01}(x, y)| < \mathrm{M} \end{array}\right\} \quad y \geq x \geq a$$

(1) Il manoscritto fu presentato per la pubblicazione nel Trans. American Math. Soc. Per il teorema si veda Bull. American Math. Soc. 2d series, vol. XVI, n. 3, pag. 134.

(2) Loc. cit.

(3) Loc. cit., pag. 3. Per il teorema si veda loc. cit., Bull. American Math. Soc. pag. 135, aggiungendo alla conclusione del teorema le parole « except possibly at $x = b$ ».

ne segue che

(*i*) *se* $G(\infty,\infty)<0$ *vi è una soluzione* $u(x)$ *dell'equazione* (3) *continua per* $x \geqq a$ *e tale che* $\lim_{x=\infty} u(x)$ *esiste, e*

(*ii*) *se* $G(\infty,\infty)>0$ *vi è un numero infinito di soluzioni* $u(x)$ *continue per* $x \geqq a$, *e tali che* $\lim_{x=\infty} u(x)$ *esiste. Si possono scrivere nella forma*

$$u(x) = U(x) + CW(x)$$

ove C *è una costante arbitraria.*

Inoltre, ogni soluzione $u(x)$ *continua, fuorchè in un numero finito di punti, risulta continua nell'intorno del punto* $x=\infty$ *e tale che* $\lim_{x=\infty} u(x)$ *esiste.*

4. Facciamo nell'equazione (3) la sostituzione

$$x = e^{x_1} \quad , \quad \xi = e^{\xi_1} \quad , \quad d\xi = e^{\xi_1} d\xi_1 .$$

Essa diverrà

$$u(e^{x_1}) = \varphi(e^{x_1}) + \int_{x'}^{\infty} \frac{G(e^{x_1}, e^{\xi_1})}{e^{-\xi_1} f(e^{\xi_1})} u(e^{\xi_1})\, d\xi_1 . \tag{5}$$

Avremo

$$\begin{cases} \varphi(e^{x_1}) = \varphi(x) \\ \dfrac{d}{dx}\varphi(e^{x_1}) = e^{x_1}\varphi'(e^{x_1}) = \varphi'(x) \\ x_1^2 \dfrac{d}{dx_1}\varphi(e^{x_1}) = x_1^2 e^{x_1}\varphi'(e^{x_1}) = x(\log x)^2 \varphi'(x) \end{cases}$$

$$\begin{cases} e^{-\xi_1} f(e^{\xi_1}) = \dfrac{1}{\xi} f(\xi) \\ \dfrac{d}{d\xi_1}[e^{-\xi_1} f(e^{\xi_1})] = -e^{-\xi_1} f(e^{\xi_1}) + f'(e^{\xi_1}) = -\dfrac{1}{\xi} f(\xi) + f'(\xi) \\ \dfrac{1}{\xi_1}\dfrac{d}{d\xi_1}[e^{-\xi_1} f(e^{\xi_1})] = -\dfrac{1}{x \log x} f(x) + \dfrac{1}{\log x} f'(x) \end{cases}$$

$$\begin{cases} G(e^{x_1}, e^{\xi_1}) = G(x, \xi) \\ \dfrac{\partial}{\partial x_1} G(e^{x_1}, e^{\xi_1}) = e^{x_1} G_{10}(e^{x_1}, e^{\xi_1}) = x G_{10}(x, \xi) \\ x_1^2 \dfrac{\partial}{\partial x_1} G(e^{x_1}, e^{\xi_1}) = x(\log x)^2 G_{10}(x, \xi) \\ \xi_1^2 \dfrac{\partial}{\partial \xi_1} G(e^{x_1}, e^{\xi_1}) = \xi(\log \xi)^2 G_{01}(x, \xi) . \end{cases}$$

Supposte verificate le ipotesi a), b), c), si supponga inoltre che si abbia

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{x} f(x) && < M \\ &x(\log x)^2 \,|\varphi'(x)| && < M \\ &x(\log x)^2 \,|G_{10}(x, y)| && < M \\ &y(\log y)^2 \,|G_{01}(x, y)| && < M \end{aligned}\right\} \; y \geqq x \geqq a.$$

Allora vengono soddisfatte nell'equazione (5) le ipotesi del teorema (2), e si ha nei due casi $G(\infty, \infty) < 0$ e $G(\infty, \infty) > 0$ una o un numero infinito rispettivamente di funzioni continue che soddisfanno l'equazione (5) e tali che ciascuna s'avvicina ad un certo limite quando diviene infinita la variabile. Inoltre, siccome le proprietà della continuità e del possedere un valore determinato nel punto infinito si conservano con una trasformazione $x = e^{x_1}$, si ha che tutte le soluzioni, se sono continue fuorchè in un numero finito di punti, devono essere continue (cioè anche finite) nell'intorno del punto $z = 0$, e tali che ciascuna s'avvicini ad un certo limite quando diviene infinita la variabile. Si ha dunque il

Teorema 3. *Se sussistono le ipotesi* a) b) c) *e inoltre si ha*

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{x} f(x) && < M \\ &x(\log x)^2 \;\varphi'(x) && < M \\ &x(\log x)^2 \,|G_{10}(x, y)| && < M \\ &y(\log y)^2 \,|G_{01}(x, y)| && < M \end{aligned}\right\} \; y \geqq x \geqq a$$

seguono le conclusioni del teorema 2.

5. Facendosi sull'equazione (3) la stessa sostituzione $x = e^{x_1}$ può ampliarsi ancora la generalità delle funzioni $\varphi(x)$, $G(x, y)$, per mezzo del teorema (3). Le ipotesi da aggiungersi alle a) b) c) divengono in questo caso

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{x} f(x) && < M \\ &x\,|\log x(\log\log x)^2 \,\varphi'(x)| && < M \\ &x\,|\log x(\log\log x)^2 \,G_{10}(x, y)| && < M \\ &y\,|\log y(\log\log y)^2 \,G_{01}(x, y)| && < M \end{aligned}\right\} \; y \geqq x \geqq a.$$

Procedendo così di seguito queste condizioni divengono

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{x} f(x) && < M \\ &x\,|\log x \log^2(x) \ldots \log^n(x) (\log^{n+1}(x))^2 \,\varphi'(x)| && < M \\ &x\,|\log x \log^2(x) \ldots \log^n(x) (\log^{n+1}(x))^2 \,G_{10}(x, y)| && < M \\ &y\,|\log y \log^2(y) \ldots \log^n(y) (\log^{n+1}(y))^2 \,G_{01}(x, y)| && < M \end{aligned}\right\} \; y \geqq x \geqq a.$$

In modo analogo procedendo per mezzo della sostituzione $z = e^{-\frac{1}{z_1}}$ può ampliarsi la generalità delle funzioni $\varphi(z)$, $G(z, \eta)$ nell'equazione

$$u(z) = \varphi(z) + \int_0^z \frac{G(z, \eta)}{f(\eta)} u(\eta)\, d\eta . \tag{6}$$

Ossia può farsi una trasformazione dapprima dall'equazione (3) all'equazione (6) per mezzo della sostituzione

$$x = \frac{1}{z}$$

e poscia dall'equazione (6) all'equazione (3) per mezzo della sostituzione

$$z = e^{-x_1};$$

e così di seguito.

6. È interessante notare che nel caso del limite infinito si può avere un numero infinito di soluzioni, come dimostrano i teoremi (2) (3), mentre resta finito e continuo il nucleo $G(x, y)/f(y)$ dell'equazione. Per altro, può limitarsi in qualche caso definitivamente il numero delle soluzioni.

Se valgono le ipotesi a) b), e la ipotesi aggiunta nel teorema 1, la (4) può scriversi nella forma

$$u(z) = \varphi(z) + \int_0^z f(\eta)\, G(z, \eta)\, u(\eta)\, d\eta , \tag{7}$$

ove le funzioni $\varphi(z)$, $G(z, \eta)$ colle derivate del primo ordine sono continue, mentre si ha $f(z) > 0$ quando si ha $z > 0$, e $G(z, \eta) \neq 0$ nell'intorno del punto $z = 0$, $\eta = 0$. Ma in questo caso ogni soluzione se è continua, fuorchè in un numero finito di punti, deve essere continua (cioè anche finita) dappertutto nell'intorno del punto $z = 0$ (1). Si ha dunque, partendo dal teorema 1, il

Teorema 4. *Se valgono le ipotesi* a) b) *e se inoltre* $\lim_{x=\infty} \int_a^x \frac{d\xi}{f(\xi)}$ *esiste, segue che nel tratto* $x \geq a$, *(a essendo una costante sufficientemente grande) esiste una sola soluzione dell'equazione* (3) *continua per* $x \geq a$, *fuorchè in un numero finito di punti. Questa soluzione anzi è continua per* $x \geq a$, *e tale che s'avvicina ad un valore determinato quando diviene infinita la variabile* x.

(1) Bull. American Math. Soc. 2ª series, vol. XVI, n. 3, pag. 135, aggiungendo alla conclusione del teorema le parole « except possibly at $x = b$ ».

Fisica. — *Azione elettromagnetica d'un disco percorso da corrente radiale e disposto in un campo.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

In un lavoro presentato all'Accademia nella precedente seduta ebbi a dimostrare che un disco circolare di bismuto, percorso da correnti radiali e disposto in un campo ad esso normale, si trasforma in una particolare lamina magnetica, capace di esercitare un'azione induttiva su una bobina che circonda il disco.

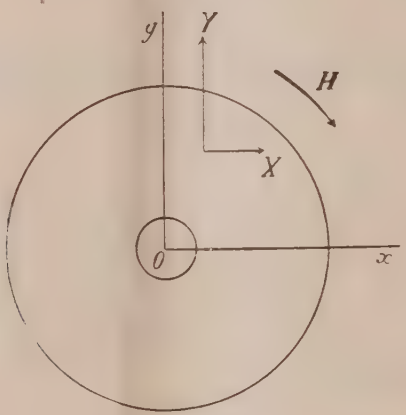


Fig. 1.

Mi propongo adesso di ricercare, sulla base della teoria elettronica della conducibilità nei metalli, quali siano le previsioni della teoria sull'effetto osservato, confrontandole con i risultati dell'esperienza, e come l'effetto stesso dipenda dalle costanti specifiche del metallo.

1. Seguendo le notazioni del Drude (1), con la sola modificazione di adottare in tutto le unità elettromagnetiche, indichiamo con e il valore assoluto della carica elettrica posseduta dagli ioni positivi e negativi; con N_1 e N_2 i numeri rispettivi di ioni liberi per centimetro cubo, con ev_1 ed ev_2 le velocità costanti acquistate dagli ioni sotto l'azione di una campo elettrico 1, e quindi con

$$\sigma_1 = e^2 N_1 v_1 \quad , \quad \sigma_2 = e^2 N^2 v^2$$

le conducibilità parziali delle due specie di ioni; sarà:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

la conducibilità complessiva del metallo. Siano, infine, r_1 ed r_2 i raggi, interno ed esterno, che limitano l'anello di bismuto, disposto nel campo nor-

(1) Drude, Ann. d. Physik., *3*, pag. 370 (1900).

male H; e questo sia prodotto da una corrente che circola nel senso della freccia (fig. 1).

Sotto l'azione della forza elettrica, le cui componenti secondo gli assi indicheremo con X, Y, e dell'azione elettromagnetica, gli ioni positivi acquisteranno una velocità le cui componenti $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ saranno rilegate dalle equazioni:

$$(1)\qquad \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= ev_1\left(X + H\frac{dy}{dt}\right) \\ \frac{dy}{dt} &= ev_1\left(Y - H\frac{dx}{dt}\right) \end{aligned}$$

o anche dalle altre che si ottengono combinandole insieme:

$$\frac{dx}{dt}(1 + H^2e^2v_1^2) = ev_1(X - Hev_1Y)$$

$$\frac{dy}{dt}(1 + H^2e^2v_1^2) = ev_1(Y + Hev_1X)$$

Avremo così, come equazione della traiettoria,

$$(2)\qquad \frac{dy}{dx} = \frac{Y + Hev_1X}{X - Hev_1Y}.$$

Si osservi intanto che il potenziale elettrico essendo una funzione monodroma, e tutte le azioni essendo simmetriche rispetto all'asse del disco e del campo, *le linee equipotenziali continueranno ad avere la forma circolare posseduta in assenza del campo.* La forza *elettrica* sarà adunque radiale, e avremo, indicando con $f(r)$ una funzione della distanza r dal centro,

$$X = f(r)\frac{x}{r} \qquad Y = f(r)\frac{y}{r}.$$

Con ciò, la (2) diviene

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y + Hev_1x}{x - Hev_2y}$$

e anche ponendo

$$(3)\qquad Hev_1 = m_1$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y + m_1x}{x - m_1y}.$$

questa si integra facilmente ponendo

$$z = \frac{y}{x}$$

e si ottiene, detta C una costante,

$$\operatorname{tang}\left[\frac{1}{2}\, m_1 \log (x^2 + y^2) + C\right] = \frac{y}{x},$$

e in coordinate polari

$$\vartheta = m_1 \log r + C.$$

La costante C si determina ponendo $r = r_1$, per $\vartheta = 0$; si ha con ciò

$$r = r_1 e^{\frac{\vartheta}{m_1}} \tag{4}$$

e analogamente per gli ioni negativi, ponendo

$$H e v_2 = m_2$$

si avrebbe

$$r = r_1 e^{-\frac{\vartheta}{m_2}}.$$

Adunque le traiettorie dei due ioni sono due spirali logaritmiche distinte, anzichè un raggio comune del cerchio, come avviene in assenza del campo. Con una corrente centrifuga la spirale degli ioni positivi è percorsa in senso opposto alla corrente magnetizzante. Se si ammette, con Drude, pel bismuto $e v_2 = 5 \times 10^{-5}$, e $e v_1 = 0.085 \times 10^{-5}$, per un disco nel quale $\log \frac{r_2}{r_1} = 3$, disposto in un campo di 3000 unità, l'intera spirale risulterebbe compresa in un angolo di circa 18° per gli ioni negativi e di soli 35′ pei positivi; cosicchè, per questi ultimi, potrebbe considerarsi, praticamente, come rettilinea.

In generale si può dire perciò che mentre restano inalterate le linee equipotenziali nel disco, si separano le traiettorie delle due correnti, contrariamente a ciò che ha luogo nell'esperienza di Hall, quando dalla lamina non vengano derivate correnti laterali.

E non occorre in conseguenza tener conto, come nella teoria del fenomeno di Hall, della condensazione trasversale degli ioni e della loro conseguente retrodiffusione elettrica e termica.

2. Veniamo al computo teorico dell'azione elettromagnetica dovuta a queste correnti distorte.

Sia (fig. 2) OAB la traiettoria degli ioni positivi, che è percorsa nel senso opposto a quello della corrente magnetizzante quando la corrente nel disco è centrifuga. Mentre, a campo non eccitato, la corrente procede lungo un raggio, e torna, per la piastrina posteriore, lungo il medesimo raggio, i due cammini vengono sostituiti, in presenza del campo, dalla curva OABO,

che dà luogo a un flusso attraverso al disco, e quindi attraverso alla bobina che lo circonda.

Per ragioni evidenti di simmetria, nella valutazione del flusso totale attraverso al disco, o anche attraverso alla bobina indotta concentrica, noi possiamo supporre concentrata in questa spira OABA tutta la corrente I_1, trasportata dagli ioni positivi, data da

$$I_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma} I$$

ove I indica la intera corrente radiale.

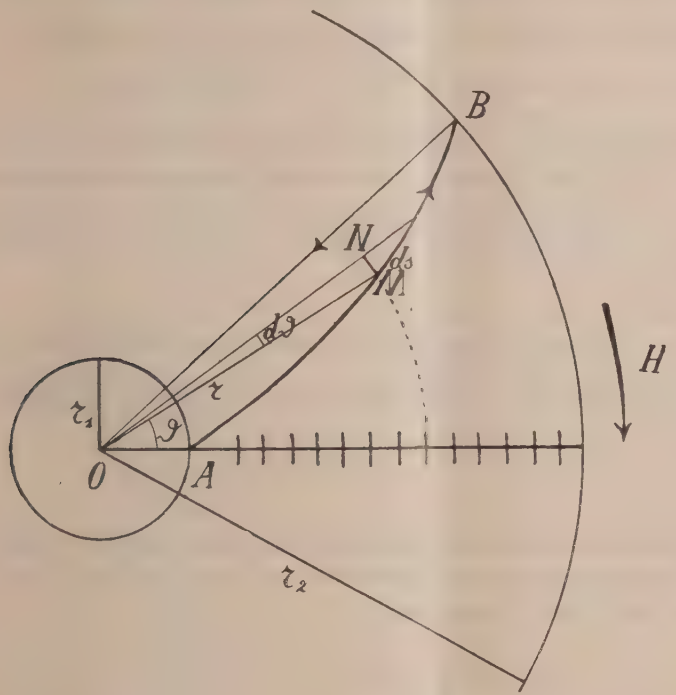


Fig. 2

Essendo nota la forma della curva, l'azione di questa spira, proporzionale a I_1, può facilmente calcolarsi per quanto riguarda la sua dipendenza da m_1.

È evidente, invero, che i tratti OA, BO non eserciteranno alcuna azione induttiva sulla bobina esterna, dando luogo ad un flusso totale nullo attraverso al disco, poichè le loro direzioni passano pel centro. E così ciascun elemento *ds* del tratto OAB potrà esser sostituito dalla sua proiezione radiale, inattiva sul flusso totale, e dalla sua proiezione MN sul cerchio di raggio *r*, eguale a $rd\vartheta$.

Quest'ultima proiezione può essere comunque rotata nel cerchio intorno a O, mantenendogli invariata la distanza r. Possiamo perciò sostituire alla spira un insieme di archetti circolari tutti disposti normalmente a un unico raggio. percorsi dalla corrente I_1 e aventi la lunghezza $rd\vartheta$ o anche, essendo per la (4)

$$r\,d\vartheta = m_1\,dr$$

tutti di lunghezza costante $m_1\,dr$.

Ma se vogliamo che questi elementi sempre lineari, siano invece limitati entro un settore circolare, per esempio d'angolo al centro 1, con che i diversi elementi vengono allungati nel rapporto $\frac{1}{m_1\,dr}$ occorrerà che essi siano percorsi dalla corrente primitiva I_1 ridotta nel rapporto di 1 a $m_1\,dr$, ed eguale perciò a $\frac{m_1 I_1}{r}\,dr$. Dando, infine, a ogni elemento una larghezza dr, tutto il settore sarà coperto in modo continuo, e ogni striscetta circolare di larghezza dr sarà percorsa dalla corrente $\frac{m_1 I_1}{r}\,dr$, con una *densità* di corrente $\frac{m_1}{r} I_1$.

E se il settore ha l'ampiezza di tutto il cerchio, la densità dovrà essere punto per punto $\frac{m_1}{2\pi r} I_1$ e la corrente totale che traversa un raggio

$$\frac{m_1 I_1}{2\pi} \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Risulta così dimostrato che l'azione degli ioni positivi e negativi del disco è *proporzionale rispettivamente, a* $m_1 I_1$ *e a* $m_2 I_2$, *e l'azione complessiva sarà perciò proporzionale a*

$$m_1 I_1 - m_2 I_2 = (m_1 \sigma_1 - m_2 \sigma_2)\frac{I}{\sigma}.$$

La costante di proporzionalità dipenderà solo dalle dimensioni del disco, e anche dalla bobina indotta, se invece del flusso attraverso al primo si ricerca l'azione induttiva sulla seconda; essa sarà perciò comune a tutti i dischi di uguale contorno e di qualsiasi metallo, e potrebbe essere calcolata con considerazioni puramente geometrica. Ma può anche determinarsi sperimentalmente; basta a tal fine misurare l'azione induttiva d'una lamina conduttrice, forata al centro, spaccata lungo un raggio, e nella quale sia applicata, con due conduttori di resistenza trascurabile disposti lungo gli orli del taglio, una forza elettromotrice costante; questa darà luogo appunto a correnti circolari di densità inversamente proporzionale a r. Si misuri,

sperimentalmente, con una o più spire che l'abbraccino tutto intorno (o con la bobina indotta che serviva pel disco di bismuto) il flusso totale attraverso la lamina (o la sua azione induttiva sulla bobina) quando la corrente circolare integrale ha il valore $\frac{1}{2\pi} \log \frac{r_2}{r_1}$ e sia K il valore ottenuto, ad esempio, per l'effetto induttivo sulla bobina. È chiaro che l'azione induttiva constatata col disco di bismuto sarà data da

$$(5) \qquad C = K(m_1 I_1 - m_2 I_2) = \frac{K e I H}{\sigma} (v_1 \sigma_1 - v_2 \sigma_2) = KEIH$$

ove si è posto

$$(6) \qquad E = \frac{e v_1 \sigma_1 - e v_2 \sigma_2}{\sigma} .$$

In questa espressione K dipende solo dalle dimensioni del disco, ed E è un coefficiente caratteristico del metallo.

L'azione sarà adunque proporzionale alla corrente I, conformemente alla esperienza. Quanto alla legge di dipendenza da H essa sarà meno semplice di quel che appare dalla formola, qualora il campo sia creato con un elettromagnete in ferro. E invero il flusso che traversa il disco e la bobina si chiude, in parte, attraverso alla carcassa di ferro, penetrando e uscendo per le facce polari. Viene con ciò accresciuta l'intensità delle azioni osservate; ma all'aumentare del campo, e quindi dell'induzione nel ferro, diminuisce la sua permeabilità differenziale, cioè la sua attitudine a dare facile passaggio alle nuove linee di forza create dal disco. È perciò che l'azione induttiva cresce, secondo l'esperienza, più lentamente del campo, ed è per ciò che, a campo eguale, l'azione aumenta avvicinando al disco le facce polari. Si può, però, correggere questa influenza del ferro confrontando l'azione osservata con quella d'una spira circolare percorsa da corrente, e situata nell'intraferro, intorno al disco.

Così facendo ho avuto agio di ossservare che anche l'azione corretta cresce più lentamente del campo, così come avviene dello stesso bismuto pel fenomeno di Hall. Ciò è dimostrato dalla seguente tabella; in cui la seconda colonna contiene le correnti che era necessario mandar nella spira per ottenere la stessa deviazione galvanometrica osservata col disco percorso da 15 ampere:

Campo $H =$	Corrente equivalente nella spira, $i =$	$i/H \cdot 10^5$
3700	0,26 A	7
5700	0,31 »	5,6
7000	0,34 »	4,9
8200	0,35 »	4,3
9000	0,37 »	4

3. L'effetto osservato dipende adunque, secondo la teoria, da N_1, N_2 v_1 e v_2; mentre l'effetto Hall dipende inoltre da

$$x_1 = \frac{d \log N_1}{dT} \quad , \quad x_2 = \frac{d \log N_2}{dT} ;$$

cioè dalle variazioni relative dei numeri di ioni con la temperatura, secondo la formula

$$R = \frac{e}{\sigma} \frac{v_1 x_2 - v_2 x_1}{x_1 + x_2} .$$

Si riconosce da ciò che l'azione elettromagnetica constatata fornisce un'altra relazione *indipendente* tra le costanti caratteristiche del metallo. E così anche il segno dei due effetti potrebbe essere opposte se fosse, per qualche metallo,

$$v_1 x_2 < v_2 x_1$$

e insieme

$$\sqrt{N_1}\, v_1 > \sqrt{N_2}\, v_2$$

il che non può escludersi *a priori*.

I coefficienti dei quattro effetti trasversali già noti, designati da Drude con le lettere R, P, Q, S, contengono, eccettuato S, le costanti x_1 e x_2. Solo il coefficiente S dell'effetto trasversale termico per una corrente calorifica è dato da

$$S = \frac{e}{\sigma} (v_1 \sigma_2 - v_2 \sigma_1)$$

ed è perciò determinato, come il coefficiente dell'effetto elettromagnetico E, [vedi la (6)] dalle stesse quattro costanti v_1, v_2, σ_1, σ_2. Com'è noto le maggiori incertezze si hanno appunto sul valore e perfino sul segno di S, e da questo, secondo Zahn, deriva l'impossibilità di calcolare le costanti del metallo utilizzando i valori di P, Q, R, S. È probabile che le condizioni diventino migliori sostituendo all'equazione in S l'altra in E, utilizzando cioè l'effetto elettromagnetico.

Allo scopo di formarci un'idea dell'*ordine di grandezza relativo*, pei diversi metalli, dell'effetto Hall e dell'effetto elettromagnetico, ammettiamo che sia per essi, all'incirca,

$$N_1 = N_2 = N$$

e

$$x_1 = x_2$$

si avrà, ritenendo solo i fattori variabili da metallo a metallo, per l'effetto elettromagnetico:

$$E = \frac{N}{\sigma}(v_1^2 - v_2^2) = v_1 - v_2$$

e per l'effetto Hall:

$$R = \frac{v_1 - v_2}{\sigma}$$

e perciò

$$E = R\sigma .$$

Or, com'è noto, mentre R varia moltissimo da metallo a metallo, il prodotto di R per la conducibilità σ varia molto meno (1). Così mentre il tellurio dà luogo a un effetto Hall 650.000 volte superiore a quello dell'argento, l'effetto elettromagnetico sarà solo 5 volte maggiore. E per la stessa ragione tra bismuto e argento il rapporto dei due coefficienti Hall è circa 11 mila, mentre quello tra le azioni elettromagnetiche sarebbe solo 150. Tutto ciò, beninteso, con le necessarie riserve per la supposta eguaglianza di N_1 e N_2, x_1 e x_2.

Malgrado questa intensificazione dell'effetto elettromagnetico, nei metalli che presentano un effetto Hall troppo debole rispetto al bismuto, pure difficilmente si riesce a manifestare il primo nei metalli comuni, poichè già col bismuto le deviazioni ottenute non sono molto grandi. Con un disco di 60 millimetri di diametro, percorso radialmente da 20 ampére, e una bobina indotta di circa 500 spire, le deviazioni, misurate a un buon galvanometro Siemens a telaio mobile, sono dell'ordine di circa 100 divisioni della scala disposta a 3000 divisioni dallo specchietto, nè si può sperare molto di più, senza complicare troppo la disposizione sperimentale. È perciò che nelle ricerche in corso, per la determinazione assoluta del valore di E, mi son proposto di limitarmi ai tre metalli per cui il prodotto $R\sigma$ ha il maggior valore: il bismuto, l'antimonio e il tellurio.

(1) Drude, l. c. pag. 392.

Fisica. — *Forze elettromotrici radiali indotte in un disco metallico da un campo magnetico variabile.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. Come ho dimostrato in un precedente lavoro, un disco metallico, percorso da corrente radiale, e perciò elettromagneticamente inattivo, si trasforma per azione di un campo a esso normale in una speciale lamina magnetica. Il disco, percorso da corrente radiale, produce perciò una lieve alterazione del campo preesistente; si può allora prevedere che, reciprocamente, la creazione del campo deve far nascere nel disco una forza elettromotrice radiale, e quindi una corrente radiale qualora si rileghino metallicamente il centro e la periferia.

Effettivamente, disponendo tra i poli dell'elettromagnete il disco di bismuto, come nell'esperienza citata, e rilegando il centro e l'anello periferico, attraverso al tubo, con un galvanometro, si constata la produzione di una corrente indotta alla eccitazione del campo, e d'una corrente inversa alla sua diseccitazione. Il senso della deviazione *non* dipende dalla direzione del campo; questo fatto differenzia il fenomeno in questione dalle azioni induttive ordinarie.

Questo particolare fenomeno d'induzione può essere interpretato come un vero effetto Hall subìto dalle correnti di Foucault circolari che si generano nel disco per la variazione del campo; vi deve corrispondere invero, per l'effetto Hall, una f. e. m. normale alle linee di corrente. La forma delle correnti resterà la primitiva, cioè la circolare, finchè per mezzo del circuito esterno non sia stabilita la comunicazione tra il centro e la periferia del disco.

La previsione teorica delle leggi del fenomeno riesce però molto complicata, qualora esse si vogliano dedurre dall'integrazione, lungo il raggio, delle diverse f. e. m. di Hall, poichè già il calcolo delle correnti di Foucault presenta notevoli difficoltà quando si voglia tener conto del loro ritardo sulle variazioni di flusso *esterno*. Si aggiunga che il coefficiente di Hall si suol prevedere e misurare pel regime permanente, quando cioè si son rese stabili le differenze di temperatura tra i bordi della lamina dovute alla condensazione degli ioni (effetto trasversale termico per corrente longitudinale elettrica); mentre nel caso attuale è da ritenere che il processo si svolga a temperatura sensibilmente costante.

2. Ci converrà, invece, connettere le deviazioni osservate a quelle proprie dell'effetto elettromagnetico, partendo dall'espressione della energia posseduta dal disco percorso da una corrente radiale nel campo esterno, e appli-

cando i procedimenti comunemente usati per dedurre le leggi dell'induzione dall'elettromagnetismo. Un disco, percorso dalla corrente radiale I e disposto normalmente a un campo H, equivale elettromagneticamente [1] a un sistema piano di correnti circolari aventi per densità di corrente

$$\frac{m_1 I_1 - m_2 I_2}{r} = \frac{EHI}{r} \tag{1}$$

ove r è la distanza dal centro, e si è posto:

$$\begin{cases} m_1 = H e v_1 \\ m_2 = H e v_2 \end{cases} \tag{2}$$

$$I_1 + I_2 = I$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{N_1 v_1}{N_2 v_2} \tag{3}$$

$$E = \frac{e v_1 \sigma_1 - e v_2 \sigma_2}{\sigma} \tag{4}$$

cioè ev_1, ev_2 rappresentano le mobilità degli ioni positivi e negativi, I_1 e I_2 le correnti parziali; σ_1 e σ_2 le conducibilità corrispondenti, σ la conducibilità totale, e infine N_1, N_2 i numeri di ioni dei due segni per cm^3. Il coefficiente E è perciò caratteristico del metallo. Un anellino di raggio r e larghezza dr, si comporta, quindi, come se fosse percorso dalla corrente $\frac{HEI}{r} dr$ e la sua energia nel campo H sarà:

$$dW = -\frac{EIH}{r} dr \times \pi r^2 H$$

cosicchè l'energia complessiva del disco nel campo sarà data da

$$W = -\frac{1}{2} I . ESH^2 \tag{5}$$

ove S indica la superficie *attiva* del disco (sottraendo cioè dalla superficie totale del disco il cerchietto centrale di raggio r_1).

Occorre tener presente che E è funzione di H: almeno nel caso del bismuto, come risulta dalla variabilità col campo dell'effetto elettromagnetico da me studiato nel precedente lavoro; ma ciò non è un ostacolo allo sviluppo della teoria, come vedremo tosto.

Durante il periodo variabile, entro un tempo dt, sia I la corrente radiale indotta, e la f. e. m. relativa, e dW la variazione dell'energia W.

[1] Vedasi l'altra mia Nota in questo fascicolo.

Sarà:

$$dW = eIdt = -\frac{1}{2} SId(EH^2)$$

e perciò

$$e = -\frac{1}{2} S \frac{d(EH^2)}{dt}$$

Detta ϱ la resistenza del circuito totale che rilega il centro alla periferia del disco, la quantità di elettricità Q raccolta, tra i valori estremi 0 e H del campo, nell'eccitazione di questo, sarà dunque

$$(6) \qquad Q = \frac{1}{\varrho}\int_0^\infty edt = \frac{1}{2\varrho} SE_H H^2$$

ove E_H indica il valore *finale* di E corrispondente al valore H del campo.

L'effetto induttivo sarà perciò indipendente dal segno di H, e il galvanometro darà deviazioni eguali e nel medesimo senso alla chiusura del campo, qualunque sia la direzione di questo. L'esperienza conferma, come si è visto, questa previsione.

3. Se si confronta la (6) con la (5) della mia Nota precedente, che dà la misura dell'effetto elettromagnetico C:

$$C = KIHE$$

si deduce:

$$(7) \qquad Q = \frac{1}{2} \frac{S}{\varrho} \frac{C}{KI} H$$

Or l'effetto C, relativo ad una data corrente I, aumenta col campo, ma più lentamente di questo nel caso del bismuto: in totale l'effetto Q aumenterà col campo, più rapidamente del campo medesimo. E poichè $\frac{C}{I}$ cambia di senso col campo, assumendo valori numericamente eguali, si comprende che Q debba invece restare invariato in grandezza e in segno. Si ha così un mezzo per separare dall'effetto ottenuto le eventuali induzioni dell'elettromagnete sul circuito complessivo che fa capo al galvanometro, cioè tutte le azioni induttive accessorie che s'invertono alla inversione del campo. Queste erano nel mio caso trascurabili.

Se il disco fosse sottoposto ad un campo alternativo, l'espressione $E_H H^2$ della (6) riprenderebbe periodicamente gli stessi valori, e al passaggio per zero si avrebbe sempre $Q = 0$: il circuito esterno sarebbe percorso perciò da correnti alternate, con trasporto di quantità d'elettricità eguali nei due sensi. Naturalmente il fenomeno sarebbe perturbato, in questo caso, dalle cor-

renti termoelettriche dovute all'ineguale riscaldamento, per le correnti di Foucault, del centro e della periferia.

4. La formola (6) si presta a una determinazione immediata di

$$E = \frac{e_1 v_1 \sigma_1 - e_2 v_2 \sigma^2}{\sigma}$$

se ne deduce infatti:

$$E = \frac{2\varrho Q}{SH^2}$$

Basta perciò tarare il galvanometro per quantità di elettricità, e misurare il campo e la superficie della lamina.

Ho ottenuto in tal modo per la lamina di bismuto che mi è servita in tutte queste esperienze:

H	E . 10^6
3700	12,2
6100	7,8
7250	7,2
8100	7,0
8700	6,8

Si ritrova cioè la diminuzione di E al crescere del campo, già riferita per l'effetto elettromagnetico C, nella mia Nota precedente.

5. Il valore ottennto per E, che è espresso in unità assolute elettromagnetiche, ci permette di calcolare, in base alla (5), l'energia W del disco percorso da una corrente I in un campo H. Per I = 20 ampère = 2 C . G . S, e H = 9000 si ottiene

$$W = -1820 \text{ erg.}$$

E se la normale al disco forma col campo un angolo α, sarà

$$W = -1820 \cos^2\alpha .$$

Si eserciterà allora sul disco una coppia di momento

$$M = \frac{dW}{d\alpha} = 1820 \operatorname{sen} 2\alpha$$

Questa è massima per $\alpha = 45°$, ed ha in tal caso il valore

$$M = 1820 \text{ dine-centimetro}$$

cioè il disco sarà sollecitato da una coppia di circa 1,85 grammi peso-centimetro. Una coppia così rilevante deve potersi mettere in evidenza, malgrado le complicazioni dovute alle proprietà magnetiche del metallo. Sono

in corso delle esperienze per la constatazione di questo effetto elettrodinamico col bismuto e con altri metalli.

6. L'ordine di grandezza, *relativo ai diversi metalli*, della f. e. m. indotta, è per la (7) corrispondente a quello dell'effetto elettromagnetico, e perciò, in prima approssimazione, dipende dal prodotto $R\sigma$ del coefficiente di Hall per la conducibilità del metallo: prodotto che varia pei diversi metalli molto meno di R.

Ma poichè col bismuto gli effetti induttivi ottenuti non sono molto rilevanti (il galvanometro a telaio mobile subiva alla chiusura del campo una deviazione massima di circa 100 divisioni della scala), si può prevedere che l'effetto sarà accertabile nettamente, senza cure speciali, solo per pochi altri metalli, quali l'antimonio, il tellurio e forse anche il ferro.

7. Dell'effetto induttivo osservato, può darsi ancora una interpretazione più sintetica e suggestiva. Gli ioni del disco metallico, muoventisi in tutti i sensi come le molecole di un gas, si trovano sottoposti per effetto del campo magnetico supposto *crescente*, a una forza elettrica, dovuta alla variazione del campo, che tende a trascinarli *prevalentemente* lungo un cerchio concentrico al disco, e a una forza elettromagnetica, dovuta al valore attuale del campo, perpendicolare al moto, e perciò agente *con prevalenza* nel senso radiale: quest'ultimo moto sarà centripeto, com'è facile riconoscere, per entrambi gli ioni, se il campo è crescente, centrifugo nel caso opposto. A causa della loro ineguale mobilità, questa forza radiale è diversa per le due specie di ioni: essi si accumuleranno perciò in diversa misura al centro o alla periferia, opponendosi al nuovo arrivo di altri dello stesso segno qualora il circuito esterno sia aperto e non ne permetta l'uscita. L'esperienza descritta può quindi considerarsi come una vera centrifugazione magnetica degli ioni.

Fisica. — *Su alcuni nuovi modi di preparare soluzioni di Selenio colloidale.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. I metodi finora usati per la preparazione di soluzioni colloidali si possono dividere in due gruppi: metodi di condensazione, nei quali si parte da un sistema dissociato in ioni e si provoca una parziale condensazione di questi: metodi di dispersione, nei quali si parte dalla costanza compatta e con mezzi convenienti se ne spezzano i legami molecolari; al primo gruppo appartengono i metodi di riduzione, di ossidazione, di idrolisi: al secondo i metodi meccanico-chimici e gli elettrici [1]. Fra essi, quelli usati fin qui per la preparazione di soluzioni di Selenio colloidale, sono il primo del primo

[1] The Svedberg. Herstellung Kolloider Lösungen. Dresda, 1909.

gruppo e l'ultimo del secondo. Il meccanismo dei metodi di riduzione sembra possa enunciarsi schematicamente così: l'elemento da ridursi colloidale trovasi nella soluzione di partenza allo stato di ioni, sottragghiamo a questi la loro carica elettrica e gli atomi risultanti, elettricamente neutrali, si uniscono in aggregati costituenti la fase dispersa della soluzione colloidale. Questa sottrazione di carica può farsi principalmente nei seguenti modi: o trasmettendo la carica in questione all'idrogeno che passa allo stato di ioni-idrogeno (riduzione all'anidride solforosa, all'idrossilammina, all'idrato di idrazina, ecc.), o trasmettendola a ioni di carica inferiore con tendenza ad assumerne una maggiore (riduzione di nitrati con citrato ferroso o con sali stannosi), o neutralizzandola per via elettrolitica, introducendo direttamente elettroni negativi (elettrolisi di soluzioni diluitissime di nitrati): di questi modi, l'unico che abbia dato risultati positivi nel caso del selenio, è il primo. I metodi di dispersione elettrica sono due: nel primo, la spolverizzazione della sostanza viene ottenuta mediante l'arco voltaico fra asticelle della sostanza stessa, a corrente continua nell'acqua distillata (Bredig), o a correnti ad alta tensione e ad alta frequenza nell'alcool isobutilico (The Svedberg); nel secondo, per un meccanismo ancora non ben noto, la spolverizzazione si ottiene facendo passare una corrente continua fra due lamine di platino, immerse in acqua pura, delle quali, quella unita al polo — è coperta parzialmente colla sostanza che si vuol disperdere (E. Müller); di questi metodi hanno dato pel Selenio buon risultato quello di The Svedberg e quello di E. Müller.

2. Le soluzioni di Selenio colloidale che si ottengono coi diversi metodi, hanno caratteri diversi. Quelle preparate colla riduzione all'anidride solforosa o all'idrato di idrazina, hanno color rosso per riflessione, bleu per trasparenza e durano poco tempo, a meno che non si ricorra all'uso dei colloidi protettori, per es. quelli di protalbinato o lisalbinato di sodio o di potassio. Le soluzioni ottenute col metodo di The Svedberg in alcool isobutilico sono rosse per riflessione e per trasparenza e durano soltanto uno o due giorni. Finalmente quelle ottenute col metodo E. Müller sono rosso-brune per trasparenza e rosso-giallastre per riflessione e, dopo dializzate, si mantengono per molto tempo.

Se si esaminano queste soluzioni col dispositivo ultramicroscopico, a condensatore di Abbe a fondo cieco, il loro comportamento è molto diverso. Le soluzioni che presentano il colore bleu per trasparenza e rosso per riflessione, deposte sul condensatore, appariscono rosse e con un ingrandimento di circa 100 diametri si riesce già a distinguere in esse delle particelle a contorno circolare color rosso-arancio; le soluzioni che hanno invece color rosso-bruno per trasparenza e rosso-giallastro per riflessione, appariscono sul condensatore di colore verde-giallastro, le particelle sospese sono molto più piccole e si comincia appena a distinguerle se si usa un ingrandimento superiore ai 700 diametri. La doppia colorazione quindi in bleu e rosso che presentano le

prime non è dovuta a un fenomeno di fluorescenza, come credono Gutbier e Schulze e come si trova esposto nei trattati, ma dipende dalla grandezza maggiore delle particelle.

3. Da alcune mie ricerche sulla solubilità del Selenio risulta che si possono preparare sospensioni di Selenio colloidale in solventi svariatissimi solidi e liquidi; il metodo consiste nel far fondere il Selenio in un solvente adatto e chimicamente indifferente anche in quelle condizioni di temperatura. Se si prende uno dei corpi seguenti: Retene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Naftalina, α-Naftolo, α-Naftilammina, Difenilmetano, Difenilammina, Trifenilammina, Fenolo, Timolo, Paraffina e si riscaldano fino verso la loro temperatura di ebollizione (sempre superiore al punto di fusione del Selenio) in presenza di Selenio, si vede che il liquido va assumendo man mano un colore rosso sempre più carico, indicante che parte del vapore di Se è passato in esso liquido; questo, solidificato, conserva il color rosso. I punti di fusione e di congelazione, nonchè l'andamento delle curve di fusione e di solidificazione di queste soluzioni solidificate, sono praticamente eguali a quelli del solvente puro. Allo stato solido presentano color rosso, per trasparenza invece colore bleu, hanno insomma la doppia colorazione caratteristica delle sospensioni colloidali di Selenio a granuli più grossi. Queste nuove sospensioni solide possono rifondersi e risolidificarsi quante volte si voglia, e conservano sempre le stesse caratteristiche; è degno di nota il fatto che il Selenio rosso distribuito nel solvente solidificato non passa, alla fusione di questo, nello stato grigio-cristallino, neppure quando è disperso nell'Antracene e nell'acido ftalico i cui punti di fusione sono superiori alla temperatura di trasformazione del Selenio nello stato grigio-cristallino. Se si preparano al microtomo delle sezioni di queste sospensioni solidificate, di spessore non eccedente i 5 μ. e poi si osservano all'ultramicroscopio, si rileva subito la presenza di una distribuzione uniforme abbastanza fitta di particelle di Selenio; queste sono tanto più piccole quanto più elevata fu la temperatura raggiunta nella preparazione e quanto più lento fu il raffreddamento.

Se si sciolgono le sostanze su ricordate nei loro solventi, il Selenio passa ancora allo stato di notevole dispersione nel nuovo solvente liquido.

Le esperienze vennero condotte con le seguenti sostanze:

Solfuro di carbonio	Etere	Benzolo	Cloroformio	Alcool
Retene	Retene	Retene	Fluorene	α-Naftilammina
Fluorene	Fluorene	Fluorene	Naftalina	Difenilmetano
Naftalina	Difenilmetano	Fenantrene	Difenilmetano	Difenilammina
Difenilammina	α-Naftolo	Trifenilammina	Trifenilmetano	α-Naftolo
Fenantrene	Fenantrene	Difenilammina	α-Naftolo	Fenantrene
Timolo	Fenolo	Timolo	Timolo	Fenolo
Trifenilammina	Timolo			Timolo

Tutte le sospensioni di Selenio che ne risultano, presentano la doppia colorazione: bleu per trasparenza, rossa per riflessione, e in generale sono poco stabili: le più durature sono quelle in etere e più ancora quelle in alcool; fra queste ultime le più stabili (fino a parecchi giorni) quelle con fenolo e α-naftilammina. Le meno stabili di tutte sono quelle in solfuro di carbonio, e fra queste specialmente quelle con fluorene, retene e fenantrene. La grandezza delle particelle di Selenio, a parità di altre condizioni, dipende da ambedue i solventi: il solido e il liquido, usati; per esempio: il timolo dà particelle più piccole in alcool che non in etere; delle soluzioni in alcool quelle a granuli più piccoli sono quelle di fenantrene e di α-naftolo. Abbandonate a sè stesse, queste sospensioni precipitano e depositano sul fondo del recipiente del Selenio, generalmente rosso. Le soluzioni di fenantrene in solfuro di carbonio e in etere dànno deposito di Selenio nero, mentre dànno un deposito misto di Selenio rosso e nero le soluzioni di retene in solfuro di carbonio (predominanza di Selenio rosso), e in benzolo (predominanza di Selenio nero). In generale si nota che al sole la precipitazione della fase dispersa avviene più rapidamente e con tendenza a depositarsi allo stato nero: cio notasi specialmente nelle soluzioni di α-naftilammina in etere e anilina, di Fenantrene in solfuro di carbonio e di Retene in benzolo.

La possibilità di avere queste sospensioni di Selenio in liquidi isolanti mi ha indotto a studiare il comportamento della sospensione stessa in un campo elettrostatico. In una bacinella ho posto la soluzione, e in essa ho immerso due lastrine di platino in comunicazione rispettivamente coi poli di una piccola macchina elettrostatica di Wimshurst. Dopo pochi giri della macchina il solenio si deposita sulla lamina unita al polo positivo formando un deposito compatto, fortemente aderente. Le soluzioni studiate furono quelle di Fluorene, Retene, Timolo, Difenilamina, Trifenilamina in solfuro di carbonio e in benzolo. Sembra che il solvente possa in qualche caso aver influenza su questo fenomeno; infatti, le soluzioni fatte partendo dal Fenantrene, si comportano diversamente a seconda del solvente liquido, e precisamente *per quelle in benzolo, il Selenio va costantemente a depositarsi al polo positivo, per quelle in solfuro di carbonio invece sempre al polo negativo.*

4. Seguendo in fondo lo stesso metodo, si riesce ad ottenere la sospensione colloidale di Selenio direttamente in anilina e in glicerina: si prende dell'anilina pura e si riscalda fino all'ebollizione in presenza di un po' di Selenio nero vetroso. Dopo circa 5^m il liquido diviene giallastro con riflessi rossastri alla superficie; la soluzione è fatta, e presenta un colore giallo aranciato tanto per trasparenza come per riflessione. Lo stato di dispersione del Selenio dipende dalla temperatura: lasciando raffreddare il liquido, verso i 60°, comincia a vedersi la formazione di una sospensione rossastra, la quale va sempre diventando più densa fino alla temperatura ordinaria; a questa il liquido presenta netta una doppia colorazione: rossa per riflessione, verde

per trasparenza. Esaminando all'ultramicroscopio con ingrandimento superiore ai 700 diametri, si vedono delle particelle a contorno circolare, color giallo aranciato, dotate di movimento Browniano molto vivace. Dopo 24 ore circa, il Selenio precipita allo stato nero; *alla luce solare diretta questa precipitazione avviene in pochi minuti.* Appena comparsa la sospensione rossa, se noi riscaldiamo il liquido nuovamente a 100°, la sospensione scompare e il liquido ridiventa giallo trasparente per poi ritornare torbido in rosso di nuovo verso i 60° circa. Si vede dunque che, *coll'elevarsi della temperatura, le particelle del Selenio disperso si scindono in altre più piccole, e tanto più piccole quanto più elevata è la temperatura.* La mancanza di mezzi opportuni mi ha impedito di seguire all'ultramicroscopio la diminuzione di dimensioni delle particelle; questa diminuzione, dal modo almeno col quale avviene la scomparsa del torbidore, sembra avvenire con continuità.

Operando allo stesso modo con la glicerina, si ottiene un liquido quasi incoloro per trasparenza e leggermente bruno torbido per riflessione; raffreddato, rimane incoloro per trasparenza, mentre per riflessione assume un colore bruno rossastro. All'esame ultramicroscopico, le particelle risultano all'incirca della stessa grandezza di quelle del caso precedente; la soluzione però ha una stabilità molto maggiore che può arrivare anche a parecchi giorni.

5. Ho ricordato in principio che, fra i metodi di condensazione in uso per la preparazione di sospensioni colloidali, vi è quello dell'idrolisi: si usa in generale idrolizzare degli acetati, dei nitrati o dei cloruri, e la fase dispersa che così si ottiene è quasi sempre un ossido (1). Ora è noto che i seleniuri dei metalli alcalini sono facilmente idrolizzabili, e che nell'idrolisi si libera del Selenio allo stato rosso; il fenomeno è specialmente marcato pel seleniuro di potassio, l'idrolisi del quale è completa.

Ebbene, operando a grandi diluizioni, si possono facilmente ottenere con questo semplice mezzo delle soluzioni di Selenio colloidale molto stabili e a concentrazioni notevolissime: se si scioglie un grammo di seleniuro di potassio in 100 di acqua, si ha un liquido rosso-bruno per trasparenza e per riflessione; dopo pochi minuti si separa alla superficie del liquido stesso del Selenio rosso, il quale forma sul vetro delle macchie rosse per riflessione e bleu per trasparenza; dopo un'ora comincia a depositarsi sul fondo del Selenio nero, e dopo 4 ore la soluzione è diventata incolora e tutto il Selenio si è depositato sul fondo allo stato nero. Una soluzione al 5 per 1000 è, appena preparata, rosso-bruna per trasparenza, color ceralacca per riflessione; dopo 4 ore è divenuta giallo-arancio per trasparenza e rossa per riflessione, il Selenio si è depositato sul fondo in granuli neri contenenti qua e là delle particelle rosse; dopo 24 ore la soluzione è incolora e tutto il Selenio precipitato. Una soluzione al 2 per 1000 è, appena preparata, opaca, rosso-

(1) Vedi *The Svedberg*, loc. cit. Tabella a pagg. 280 e 281.

giallastra per riflessione, e continua a mantenere queste caratteristiche per parecchi giorni di seguito. Esaminando all'ultramicroscopio, con un ingrandimento superiore ai 700 diametri, si vedono delle particelle di color giallo; crescendo la diluizione, le soluzioni vanno acquistando un colore che va dal rosso-giallastro al giallo per trasparenza, e dall'aranciato al giallo-verdastro per riflessione; all'ultramicroscopio, la struttura granulare della sospensione s'intravede appena usando ingrandimenti superiori a 800 diametri; le soluzioni a concentrazione superiore al 2 per 1000 lasciano già dopo quattro ore precipitare del Selenio rosso.

Noto infine che la resistenza elettrica specifica di queste soluzioni presenta questa caratteristica: per una soluzione dell' 1 per cento è invariabile, mentre a partire da una concentrazione del 3 per 1000 aumenta col tempo gradualmente, come può rilevarsi dalla tabella:

Concentrazione	1 per 100	3 per 1000	1 per 1000	4 per 10.000	1 per 10.000
Appena preparata . . .	25	99	290	943	2730
Dopo 4 ore	25	120	370	1200	3160
Dopo 24 ore	25	140	480	1450	3350
Dopo 48 ore	26	190	570	1600	3600

la quale contiene la resistenza in Ohm di uno strato di liquido di 1 cm² di sezione e 6 mm. di lunghezza.

Queste soluzioni, a partire da una concentrazione inferiore al 2 per 1000, dializzate, possono conservarsi per lungo tempo ed hanno tutte le caratteristiche delle soluzioni preparate col metodo di E. Müller; anche non dializzate, possono del resto durare per alcuni giorni senza che la fase dispersa precipiti notevolmente.

Chimica. — *Sui solfuri di silicio* (1). Nota II di Livio Cambi, presentata dal Socio R. Nasini.

Nella Nota precedente (2) ho cominciato su di un nuovo metodo di preparazione del monosolfuro di silicio, metodo con il quale si può ottenerlo facilmente in quantità assai rilevanti rispetto ai metodi precedenti. Con il mio processo si ottiene monosolfuro in due forme: una gialla-aranciata, l'altra nerastra compatta, che si presenta anche in uno stato vetroso (3). L'idrolisi di questi

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore in Milano.

(2) Questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 2° sem., pag. 294.

A proposito di questo mio lavoro faccio notare come esso sia stato riassunto in maniera poco esatta dal Chem. Zentralblatt 1910, II, pag. 1860; fra l'altro si dice che io prima di sublimare il solfuro lo decompongo con l'acqua!

(3) A proposito del mio metodo di preparazione del monosolfuro di silicio, noterò che nella sublimazione nel vuoto del solfuro stesso non ho mai osservato sublimazione

solfuri ha un andamento nettamente diverso: quello giallo, come già aveva osservato Colson (1), produce una sostanza bianca insolubile, del tipo dei silicoossidruri; quella nera produce silice solubile ed un corpo insolubile ricco di silicio. Le indagini odierne ebbero per scopo di precisare la natura di questi prodotti, e così da essi poter risalire all'intima struttura dei due solfuri.

Prodotto d'idrolisi del monosolfuro giallo di silicio. — Va notato che il solfuro giallo si ottiene sempre in piccole quantità rispetto a quello nero; esso si raccoglie nelle parti più fredde del tubo in cui si compie la sublimazione, in forma di polvere gialla o di masse giallo-aranciate, che si distinguono nettamente dal solfuro nerastro, e da cui si possono separare facilmente. Il solfuro giallo ha grande tendenza a reagire; all'aria umida, come dissi, si ossida rapidamente; quando venga a contatto dell'acqua si ha talvolta una reazione tanto energica, da produrre l'arroventamento e l'accensione del solfuro. L'idrolisi venne compiuta scegliendo accuratamente le masse più compatte e pure di solfuro, ponendo a reagire piccole quantità di composto con acqua ghiacciata, priva d'aria, in atmosfera di idrogeno. Il prodotto bianco d'idrolisi si ossida pure facilmente lasciato a contatto con l'acqua a temperatura ordinaria, e svolge lentamente idrogeno. A idrolisi completa venne raccolto su filtro, lavato con acqua ghiacciata con alcool ed etere assoluti; infine posto a peso costante nel vuoto su acido solforico e potassa fusa.

Il composto è assai sensibile alle soluzioni alcaline, anche l'ammoniaca lo trasforma in acido silicico con svolgimento rapido di idrogeno. È pure sensibile alle soluzioni di acido fluoridrico. Riscaldato all'aria, brucia arroventandosi e genera silice. Ha notevoli proprietà riducenti: riduce i sali mercurici a mercurosi e a mercurio, il nitrato di argento, il permanganato. Riscaldato nel vuoto a 400° circa, si scinde in idrogeno e silice contenente silicio.

L'analisi mi ha dato i risultati seguenti: il silicio venne determinato trasformando il composto in silice con la soluzione di ammoniaca; l'idrogeno per combustione con ossido di rame.

I. gr. 0,0948 di sostanza fornirono gr. 0,1076 di SiO_2.
II. » 0,1010 » » » 0,0168 » H_2O.

	Trovato	Calcolato per $H_2Si_2O_3$
Si	53,36	53,18
H	1,86	1,88

---

di ossisolfuri. Con il metodo di Colson si otterrebbero gli ossisolfuri; come avrebbero confermato anche I. G. Rankin e S. M. Revington, Proc. Chem. Soc. 24 (1908), pag. 131, che da quanto si deduce dalla breve Nota hanno isolato e analizzato Si SO e $SiSO_2$.

(1) Colson, Compt. Rend. 94 (1884), pag. 1526.

La sostanza possiede adunque una composizione identica all'anidride silicoformica, e corrisponde a questa in tutti i suoi caratteri suddescritti.

L'anidride silicoformica, $H_2 Si_2 O_3$, cui si attribuisce la formola

$$\begin{matrix} H . Si O \\ \\ H . Si O \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup O ,$$

per quanto probabilmente polimera, venne ottenuta finora per idrolisi del silicioclorofórmio e degli altri composti silicoalogenoformici. Si ammette che nell'idrolisi si formi in via intermedia l'acido silicoformico:

$$H . Si Cl_3 + 2 H_2 O = H . Si O . OH + 3 H Cl \ (^1);$$

che poi si anidrifica.

Analogamente si deve ammettere che avvenga l'idrolisi del monosolfuro di silicio:

$$Si S + 2H_2 O = H . Si O . O H + H_2 S.$$

Come valenza di ossidazione, come grado di ossidazione dell'elemento, i composti formici si equivalgono ai composti contenenti l'elemento stesso puramente bivalente. L'idrolisi del monosolfuro giallo dimostra così che il silicio in esso contenuto è effettivamente bivalente.

Nella serie dei composti del C, Si, Ge. contenenti l'elemento allo stato bivalente, si ripete nel silicio una reazione già nota per gli altri due elementi. L'acido formico si genera per idrolisi degli alogenoformi, come dall'ossido di carbonio, e per idrolisi di composti che contengono il carbonio puramente bivalente, come i derivati carbilaminici:

$$\begin{aligned} H . C Cl_3 &\longrightarrow H . CO . OH \\ CO &\longrightarrow H . CO . OK \\ C : NR &\longrightarrow H . CO . OH \end{aligned}$$

Nel germanio l'idrato germanoso, $Ge(OH)_2$, si produce tanto dal cloruro germanoso, quanto dal germaniocloroformio (²). La forma $M\begin{matrix} OH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ OH \end{matrix}$, che si può ammettere soltanto come labilissima nel carbonio e nel silicio, si afferma nel germanio, in accordo con il suo comportamento di elemento di transizione fra lo stagno e il silicio: e le due forme, l'una gialla e l'altra rossa dell'idrato germanoso, avente questa caratteri acidi, indicano il processo di tantomeria reversibile:

$$Ge(OH)_2 \rightleftarrows H . Ge O . OH \ (^3).$$

(¹) Gattermann u. Weiling, Berichte, 27 (1894) pag. 1942.
(²) Winkler, Journ. prakt. Chmie, 34 (1886), 177.
(³) Hantscz, Zeit. anorg. Chemie, 30 (1902), pagg, 305 e 313.

Il tipo formico si manifesterebbe anche, secondo Hantscz, nella formazione dei piombiti e degli stanniti. La stabilità dei composti formici è dovuta alla proprietà del carbonio e del silicio di sviluppare valenze negative e positive anche contemporaneamente, proprietà amfotera che s'attenua nel germanio.

Il comportamento all'idrolisi del solfuro giallo trova riscontro nella azione dell'acido cloridrico secco sul solfuro stesso; la reazione si compie a 240°-260°, con formazione di idrogeno solforato. Ho raffreddato i gas provenienti dalla reazione in un serpentino immerso in un bagno di ghiaccio e sale; ottenni un liquido incoloro di cui la massima parte bolle al disotto di 40°. Questo prodotto si idrolizza dando una sostanza bianca insolubile che svolge idrogeno con l'ammoniaca. Si ha soltanto un lieve residuo bollente al disopra di 45°, che però dà pure per idrolisi un composto bianco svolgente idrogeno con l'ammoniaca. Il punto di ebollizione del silicioclorofornio è di 33°, e per quanto la piccola quantità di prodotto non abbia permesso di analizzarlo, pure dai dati che ho esposto si deve ritenere che il silicioclorofornio è il prodotto principale della reazione, e dai prodotti di idrolisi si deve escludere la presenza di composti contenenti il silicio tetravalente rispetto all'ossigeno e al cloro.

Il monosolfuro giallo di silicio completa con le sue proprietà chimiche la serie dei monosolfuri degli elementi della seconda metà del quarto gruppo; così per il colore si ha:

Si S	Ge S	Su S	Pb S
giallo-aranciato	rosso-bruno	bruno-scuro	nero

Prodotti di idrolisi della forma nera del monosolfuro di silicio. — Il solfuro nero-rossastro che si presenta in forma di masse vetrose, trasparenti in frammenti sottili, quando si raccoglie nelle parti più attigue al solfuro giallo-aranciato, assume un aspetto opaco nelle parti più interne e più riscaldate. Il solfuro vetroso, come dissi, si separa nettamente e facilmente con mezzi meccanici dal solfuro giallo, che talvolta lo riveste.

L'idrolisi venne compiuta, come ho già descritto nella Nota precedente. Come allora ho comunicato, nell'idrolisi si forma silice solubile ed un corpo molto finamente suddiviso, di colore giallo rossastro, che contiene dal 78 % all'80 % di silicio, e inoltre idrogeno combinato alla maniera dei siliconi. Questo corpo che viene intaccato profondamente dall'acido fluoridrico in soluzione fino a completo discioglimento, sottoposto ad un trattamento parziale, rapido, ha subito una concentrazione dall'86 % all'88 % di Si. Nella ipotesi che in esso insieme a silicoossidruri e a silice vi fosse contenuta una varietà di silicio amorfo molto attiva, come già ebbi a notare, data l'impossibilità di ricorrere all'acido fluoridrico disciolto, per estrarre la parte ossigenata, ho sottoposto il prodotto stesso d'idrolisi all'azione dell'acido fluo-

ridrico secco. L'acido fluoridrico si svolgeva da fluoruro di calcio e acido solforico, in un recipente di piombo: la sostanza venne posta alternativamente all'azione dell'idracido, e nel vuoto su acido solforico e potassa.

Si ha un attacco molto notevole del prodotto; in alcuni casi ho notato una volatilizzazione di oltre il 60 % del suo peso; ma ho sempre verificato una concentrazione di silicio nel residuo. Da prodotti d'idrolisi anidri che contenevano in media il 78 % di Si, dopo l'azione dell'acido fluoridrico ho ottenuto in quattro preparazioni diverse i risultati seguenti: le analisi, come le determinazioni successive, vennero eseguite sui prodotti seccati nel vuoto su acido solforico e potassa, poi nel vuoto a 150°-160°.

I. Si trovato in cento: 90,89.
II. Si » » » 93,08.
III. Si » » » 94,86.
IV. Si » » » 96,02.

Del prodotto III venne determinato l'idrogeno contenutovi:

H trovato in cento: 1,09.

Dei prodotti I e III ho determinato inoltre il peso specifico, in benzolo e in petrolio, tenendo a lungo le polveri molto leggiere e voluminose a contatto dei liquidi nel vuoto.

Per il I ottenni: $P . S_{4°}^{15°} = 1,979$; per il III: $P . S_{4°}^{15°} = 2,082$.

Noterò che non ho ottenuto maggiori concentrazioni in silicio. Ricorderò come non senza difficoltà, e soltanto dalla reazione di Vigouroux si possa ottenere del silicio amorfo di maggior purezza del 96-97 %.

I prodotti ricchi di silicio che ho descritti conservano tutti i caratteri che ho già notati per i prodotti diretti di idrolisi, come pure conservano il colore ocraceo rossastro: i caratteri di attività corrispondono a quelli del silicio amorfo attivo descritto per la prima volta da Berzelius: aggiungerò che il mio prodotto s'infiamma con l'acido nitrico, che riduce i sali mercurici ed il nitrato d'argento. Con l'acqua si ossida anche a freddo: in presenza di piccole quantità di acido fluoridrico, con un solo lavaggio, da un prodotto che conteneva il 92 % circa di Si, ottenni un prodotto al 78 % di Si.

Per ulteriore conferma della costituzione del solfuro nero, ho studiato l'azione dell'acido cloridrico secco su di esso. L'attacco avviene a 290°-300° con formazione di idrogeno e acido solfidrico: i gas provenienti dalla reazione opportunamente condensati generano un liquido incoloro fumante; rimase non attaccato dall'acido cloridrico un residuo, circa il 3 %, di silicio rossastro-scuro, che non conteneva che piccole quantità di silice e di solfo.

Il liquido venne sottoposto a ripetuti frazionamenti; raccolsi tre frazioni: I bollente da 35° a 44°; II da 54° a 59°; III da 94° a 97°. Ottenni un re-

siduo molto scarso bollente al disopra di 110°. La più gran parte del liquido è rappresentata, circa il 70 %, dai liquidi bollenti da 45° a 100°; la prima frazione costituisce circa il 30 %.

Il liquido I genera per idrolisi acido cloridrico ed una sostanza bianca insolubile che svolge idrogeno con la soluzione d'ammoniaca; esso inoltre brucia all'aria; per le sue proprietà si deve riconoscere in esso principalmente del silicioclorofórmio: P. E. 33°. Il liquido II per idrolisi genera acido silicico, corrisponde al tetracloruro: P. E. 57°. Il III produce pure acido silicico, ma oltre all'acido cloridrico genera idrogeno solforato, e corrisponde al solfidrato già noto. $Si Cl_3 . SH$, P. E 96°. Infine il residuo bollente oltre 110° genera per idrolisi prodotti di riduzione dell'acido silicico, svolgenti idrogeno con gli alcali, e produce pure idrogeno solforato e acido cloridrico, ed in esso, con tutta probabilità, debbono essere contenuti quei solfocloruri derivati da silicoesacloroetano.

Le determinazioni seguenti confermano la natura dei tre corpi.

I.	Si	calcolato per	$Si H Cl_3$	20,92 %	trovato	19,88 % (1).
II.	Si	»	» $Si Cl_4$	16,68 »	»	16,34 »
III.	Si	»	» $Si Cl_3 . SH$	19,28 »	»	19,03 »

Dai fenomeni di idrolisi del solfuro nero si deduce che in esso vi sono due parti distinte di silicio: l'una che forma silice, l'altra che genera i corpi da cui si può ottenere silicio: considerando i due prodotti estremi noi abbiamo dunque silicio e bisolfuro di silicio. Nell'azione dell'acido cloridrico si hanno i due corpi $Si Cl_4$ e $Si Cl_3 SH$ che corrispondono all'acido silicico, e si ha, come dissi, un residuo di silicio. Inoltre si ha la presenza del silicioclorofórmio che si può formare a 300° da silicio ed acido cloridrico.

Il complesso di questi fatti prova che nel solfuro nero di silicio è avvenuta una dissociazione

$$2 Si S \longrightarrow Si + Si S_2 ;$$

che potrà essere più o meno completa, giacchè non si può escludere anche la presenza di monosolfuro inalterato, e forse anche di composti intermedi, per quanto labili, del tipo, ad esempio, di quelli presentati dal fosforo come $P_4 S_2$ ecc.

L'equilibrio fra silicio bisolfuro e monosolfuro di silicio. — Dal comportamento del monosolfuro giallo, dalla composizione costante delle masse compatte di solfuro nero, si deve ammettere che alle temperature di sublimazione 980°-1000° e al disopra di queste il monosolfuro di silicio sia stabile. Ma si deve pure ammettere che nel solfuro nero sia avvenuta

(1) Per la non grande quantità di liquido non ho potuto procedere ad un ulteriore frazionamento di questa I parte.

una decomposizione in silicio e bisolfuro. Devesi quindi supporre che il monosolfuro giallo, che è il vero solfuro del silicio bivalente, sfugga alla decomposizione per un brusco raffreddamento dei vapori; che il monosolfuro stesso, accumulandosi nelle parti meno lontane da quelle riscaldate delle canne di porcellana in cui avviene la sublimazione, col procedere di questa subisce, per l'azione del calore, una decomposizione più o meno pronunciata, a seconda delle varie condizioni: principalmente della temperatura e della durata del riscaldamento.

Ciò ho potuto provare con le seguenti esperienze:

1°. Usando un tubo caldo-freddo: ponendo un tubo di rame piegato ad U, in cui circolava acqua fredda, e fissato al tappo attraverso cui compievo la aspirazione, nella zona in cui si conduceva il solfuro, ho notato che i primi strati deposti sul tubo erano gialli-aranciati. Prolungando l'esperienza in modo da ricoprire del solfuro giallo coibente il tubo metallico freddo la massa si deponeva vetrosa nero-rossastra.

2°. Sottoponendo, nel vuoto o in atmosfera d'idrogeno, a temperature inferiori a quelle di sublimazione, a circa 700°-800°, dei pezzi di monosolfuro nero-vetroso, dopo un certo tempo ho notato che essi avevano subìto un cambiamento profondo di colore che diviene sempre più chiaro, ed in essi talvolta si distingue del silicio azzurrò ardesia, quale quello che si ottiene da certi solventi metallici del silicio. Trattando con acqua questi pezzi di solfuro, si può ottenere da essi del silicio azzurro che ricorda assai quello che Hempel e v. Haasey ottennero da leghe di alluminio.

Se si prolunga inoltre il riscaldamento del solfuro a 900° circa si può osservare anche una sublimazione, per quanto limitata, di bisolfuro bianco.

3°. Contrariamente, sublimando a temperatura di 1100°-1250° delle miscele di silicio amorfo, preparatomi con il metodo di Vigouroux e di bisolfuro di silicio, ho ottenuto monosolfuro nelle forme nera e gialla, e questo operando tanto a 20-30 mm. di pressione come in atmosfera di azoto, dove sembra che si formino anche degli azoturi. A quelle temperature avviene quindi la reazione inversa a quella precedente

$$Si + Si S_2 \longrightarrow 2 Si S .$$

Il comportamento del monosolfuro di silicio trova un riscontro in quello del solfuro stannoso, osservato da Spring [1] che si scinde per lungo riscaldamento in stagno e solfuro stannico.

E in generale nel comportamento di tutti quei composti che essendo stabili ad alte temperature sussistono a basse temperature sebbene siano in stato non stabile, e che per riscaldamento si scindono per raggiungere lo stato di equilibrio stabile.

[1] Spring, Zeit. phys Chemie, 18 (1895), pag. 553.

Ai limiti di stabilità del monosolfuro si debbono indubbiamente quelle apparenti volatilizzazioni di silicio, osservate da Sabatier solforando il silicio, analoghe a quelle osservate da Troost e Hautfeuille nel caso del Si_2Cl_6, dove pure intervengono equilibri analoghi dipendenti dalla temperatura.

Noterò infine come dall'insieme delle mie osservazioni si possono accordare i dati di Colson e di Sabatier in apparenza contradditorî: il primo aveva notato la formazione di monosolfuro giallo, il secondo di monosolfuro giallo e nerastro insieme a bisolfuro per la solforazione del silicio: differenze dovute alla diversità dei metodi.

Chimica. — *Sugli stati amorfi del silicio.* Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio R. Nasini.

I prodotti descritti nella Nota precedente, da me ottenuti dal solfuro nero di silicio, devono essere considerati silicio amorfo. Per stabilire la relazione del mio prodotto con i silici amorfi descritti dai varî autori, ho preparato i varî prodotti per confrontarli con quello.

Come è noto il silicio amorfo si presenta in aspetti diversi, ed anche con proprietà diverse a seconda delle reazioni che lo producono: si hanno due tipi principali: silicio amorfo attivo simile a quello α di Berzelius, e silicio amorfo di Vigouroux.

Fino a poco tempo fa dai dati di Vigouroux [1], si ammetteva generalmente l'esistenza di una sola varietà definita di silicio amorfo, che si ottiene riducendo in condizioni speciali la silice col magnesio. Secondo Vigouroux non potevano considerarsi tutte le altre varietà ottenute principalmente riducendo i composti alogenati del silicio con i metalli alcalini, perchè notevolmente impure.

Recentemente E. Wilke-Dörfurt [2], studiando il silicio amorfo, ha riprodotto il silicio attivo, descritto per la prima volta da Berzelius, riducendo con sodio il SiF_4, ed egli ha riscontrato in prodotti sufficientemente puri quei caratteri di attività che in gran parte corrispondono a quelli del silicio che ho descritto. Il silicio di Vigouroux invece è assai inerte e secondo questo autore si doveva attribuire alle impurezze l'attività del silicio di Berzelius. Io osserverò che nel mio caso nella formazione di silicio non interviene alcun metallo estraneo; si ottiene da corpi che contengono soltanto solfo e silicio: poi che le varietà attive reagiscono completamente, uniformemente con la soluzione di ammoniaca, con l'acqua.

Wilke-Dörfurt ritiene che l'attività sia dovuta alla suddivisione, analogamente, dice egli, ai metalli pirofori: non esisterebbe che silicio cristallino

(1) Vigouroux, Annales (7), 2, pag. 153.

(2) E. Wilke-Dörfurt, Chem. Zentralblath, 1909, II, pag. 1965.

più o meno suddiviso. Pure riconoscendo che l'attività non possa essere un carattere assolutamente distintivo, e pure non volendo escludere che alcune delle varietà attive descritte come amorfe possano essere cristalline, osserverò che nel mio caso il silicio si ottiene da masse di solfuro compatte evidentemente amorfe, e anche vetrose, omogenee, e non mi sembra probabile che da esse per idrolisi a freddo si ottenga silicio cristallino, per quanto suddiviso.

Ho preparato i varî silici descritti come amorfi: quello di Vigouroux, quello di Hempel e v. Haasey, e quello del tipo di Berzelius riducendo con sodio in eccesso il tetrafluoruro di silicio. Anche per le proprietà fisiche il mio si differenzia da questi; possiede un colore molto più chiaro giallo-rossastro, che si distingue pure da quello giallo-grigio che può assumere il silicio cristallino talvolta; inoltre il mio prodotto al 96 % di Si possiede un peso specifico di 2,08. Per confronto ho determinato, in condizioni identiche, il P.S. del silicio di Vigouroux: un campione al 96,6 % mi ha dato $P.S._{4°}^{15°} = 2{,}345$; un altro al 99 % mi ha dato $P.S._{4°}^{15°} = 2{,}369$. Questi risultati sono in accordo con il valore dato da Vigoroux 2,35.

Inoltre il mio prodotto per riscaldamento perde gradatamente le sue proprietà: riscaldato a 900° nel vuoto per un'ora circa perde il suo colore per assumere un colore bruno assai simile a quello del silicio di Vigouroux, e acquista quei caratteri di resistenza ai reattivi proprî di questo. In un caso ho determinato la variazione di peso specifico, da un prodotto avente il peso specifico di 1,98, dopo riscaldamento ho trovato in condizioni identiche 2,31: come si vede anche il peso specifico si avvicina a quello del silicio precedente.

Wilke-Dörfurt nega l'esistenza del silicio amorfo, fintantochè non si otterranno delle masse compatte amorfe di silicio per sopraraffreddamento del silicio fuso. Ma con questo si esclude la possibilità di diversi stati amorfi del silicio, e si esclude che questi possano formarsi per vie diverse che non sia quella del sopraraffreddamento del silicio fuso, ciò che invece si verifica in numerosi altri casi.

Gli stati amorfi del silicio noi non possiamo considerarli come stati allotropici nettamente definiti, ma come un insieme di forme aventi forse anche struttura molecolare diversa.

Probabilmente gli stati del silicio si dovranno considerare in maniera analoga agli stati amorfi del carbonio: una miscela di forme instabili tendenti a trasformarsi nella forma stabile. E come queste per il riscaldamento tendono in maniera continua verso la grafite, così quelle verso la forma stabile di silicio cristallino. E dovranno essere influenzate dalle varie reazioni da cui si producono, e dalle condizioni di queste; dalle reazioni meno energiche con maggiore probabilità si otterranno le forme meno stabili.

Il contenuto di idrogeno, indubbiamente in parte legato al silicio, e di ossigeno che si riscontra nelle forme attive di silicio, come ha notato anche Berzelius tanto che egli riteneva che nel suo silicio amorfo attivo vi fosse contenuto un idruro di silicio solido; elementi che devono provenire da reazioni del silicio con l'acqua; ricorda pure le impurezze delle forme del carbonio. E come in molte di queste non possediamo finora i mezzi per distinguere fino a quale grado dobbiamo considerarle come miscele di corpo semplice e di composti per quanto variamente complessi. Il contenuto di idrogeno e di ossigeno del silicio attivo è del tutto simile, nei rapporti, col silicio, a quello dei siliconi, e questi d'altra parte si formano per reazioni operate dall'acqua sul silicio dei varî siliciuri.

Chimica. — *Sulla luminosità del fosforo - Esperienze da lezione* (1). Nota di L. Marino e C. Porlezza, presentata dal Socio R. Nasini.

Occupati nella ricerca di alcuni composti fosforati, abbiamo avuto occasione di fare alcune osservazioni sulla luminosità dei vapori di fosforo, le quali possono assai bene servire per mostrare questo fenomeno ad un numeroso uditorio senza aver bisogno della oscurità completa.

È noto (2) che le esperienze più comunemente eseguite per far vedere la fosforescenza del fosforo sono quella coll'apparecchio di Mitscherlich in cui si osserva la luminosità nel punto ove comincia la condensazione dell'acqua nel refrigerante, e quella della fiamma di fosforescenza che si rende evidente nel cono verde di una fiamma di idrogeno anche dopo l'estinzione di questa. Quest'ultima esperienza si presta invero molto meglio della prima, perchè si può eseguire nella semioscurità, ma siccome in tali condizioni si genera idrogeno fosforato, essa non è così convincente come nel caso in cui il gas che trasporta il vapore di fosforo non abbia azione su questo. Benchè Hofmann (3), Retgers (4) e Vandevelde (5) abbiano notato che anche usando altri gas la fosforescenza ha luogo, pur nondimeno si continua ad impiegare l'idrogeno il quale, come si è detto, permette di osservare la fiamma fredda di fosforescenza del vapore di fosforo, qualora sia possibile d'oscurare la stanza.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Vedi Heumann-Kühling, *Anleitung zur Experimentieren*, 3ª ed., pag. 451-52; R. Salvadori. *Esperienze per un corso di chimica*. Firenze, Le Monnier, 1907, pp. 103, 105.

(3) Heumann-Kühling, loc. cit.

(4) Retgers, Berl. Ber., 27, Ref, 864.

(5) Vandvelde, Bull. Acad. Roy. de Belgique, [3] 29, 400.

Eseguendo le esperienze nel modo consigliato da noi si ha il vantaggio di:

1° impiegare fosforo rosso e non bianco;

2° togliere dalla sala solo la luce diretta del sole;

3° osservare anche da lontano con bellissimo effetto la fosforescenza in una grande superficie senza che i vapori di fosforo molestino gli uditori;

4° impiegare un gas che non prende parte alla reazione.

Siccome A. R. Leeds parla (1) di una riduzione dell'anidride carbonica per parte del fosforo, abbiamo cercato di stabilire se essa nelle condizioni delle nostre esperienze poteva realmente aver luogo.

Facendo circolare per sei ore mediante una pompa a mercurio una determinata quantità di anidride carbonica secca su fosforo riscaldato in condizioni identiche a quelle delle nostre esperienze, abbiamo riscontrato, col-

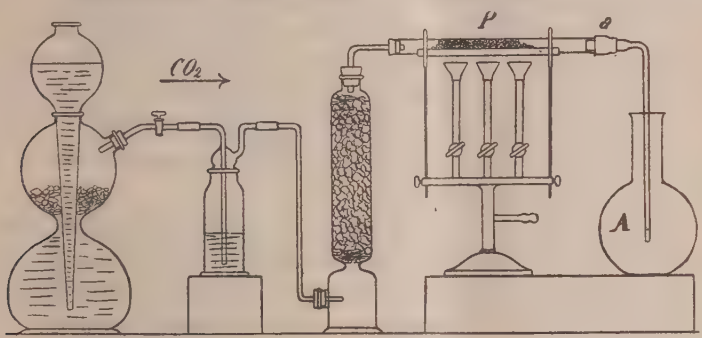


Fig. 1.

l'analisi gassometrica, che si formano quantità così piccole di ossido di carbonio, da potere, nel nostro caso speciale, considerare l'anidride carbonica come gas completamente inattivo rispetto al fosforo.

La fig. 1 mostra chiaramente qual'è la disposizione da noi adottata per le nostre esperienze:

Una corrente di anidride carbonica, fatta gorgogliare in una soluzione satura di bicarbonato sodico e seccata in cloruro di calcio, passa su del fosforo rosso, il quale può essere riscaldato entro un tubo P di vetro infusibile, con un piccolo fornello, e conduce i vapori di fosforo entro un pallone A di circa due litri.

Per osservare il fenomeno si comincia a scaldare il tubo da P verso a, mentre passa una lenta corrente di anidride carbonica, fino ad eliminazione completa di ogni traccia di umidità; in queste condizioni l'operazione non presenta alcun pericolo. Eliminata tutta l'acqua si mette in a il tubo a sviluppo e si riduce al minimo la corrente di anidride carbonica. Il fosforo

(1) Berl. Ber., 12 (1879), 1834.

viene allora riscaldato finchè incomincia la distillazione del fosforo bianco, e allorchè cominciano a deporsi le goccioline di questo nella parte meno calda si pone il pallone *A* sotto il tubo a squadra e si fa passare d'un tratto una forte corrente intermittente di CO_2. I vapori di fosforo giunti in *A* a contatto coll'ossigeno dell'aria contenuta nel pallone, e diluita dall'anidride carbonica sopraggiunta, generano una bellissima fiamma verde, mentre tutto il fondo del pallone appare fosforescente. Perchè il fenomeno sia più appariscente, la lunghezza della squadra dev'essere tale che la fiamma possa lambire il fondo del pallone, quando si inietta la corrente di anidride carbonica.

Siccome i fumi che si originano dopo un certo tempo impediscono la visione netta della luminosità è consigliabile, nel caso che l'esperienza si voglia prolungare, di sostituire un nuovo pallone pieno d'aria.

Con lo stesso dispositivo, qualora sia possibile abbuiare la sala, si può riprodurre molto più in grande il comune fenomeno della fosforescenza quale si osserva nell'apparecchio Mitscherlich. In tal caso in luogo del pallone *A* (vedi fig. 1) si mette un pallone munito di un tappo a due fori nell'uno dei quali passa il tubo di sviluppo *a* e nell'altro un semplice tubo a squadra munito di una pinza di Hoffmann.

S'immerge il pallone fino a metà nell'acqua fredda, e quando tutto l'apparecchio è completamente pieno di anidride carbonica si scalda il fosforo rosso secco operando come si è detto nella precedente esperienza. Col soffio intermittente di anidride carbonica il vapore di fosforo passa in forma di minutissima nebbia in *A* e si depone quasi subito in sottilissimo strato in tutta quella parte del pallone che si trova sotto l'acqua. Se allora si stacca il pallone *a* e vi si immette una corrente di anidride carbonica secca contenente circa il 10 % di aria, tutto lo strato del fosforo dà luogo ad una bellissima fosforescenza, la quale è tanto più viva quanto più rapida è la corrente gassosa. Lo strato del fosforo dopo qualche tempo diviene giallo citrino; per aggiunta di acqua sviluppa calore e si ottiene una sostanza gialla che resta in sospensione nel liquido, mentre si depongono dei granelli di un corpo molto più rosso che probabilmente corrisponde al composto ritenuto da Reinitzer [1], come polimero dell'anidride fosforosa.

Siccome la sostanza gialla che resta sospesa in acqua si separa assai difficilmente dal composto più rosso, e siccome la densa nebbia giallognola che si ottiene nell'ossidazione per la prima esperienza presenta caratteri perfettamente identici, così abbiamo cercato di vedere se era possibile preparare per questa via quantità maggiori di detto prodotto.

Il dispositivo della fig. 1 viene perciò modificato nella seguente maniera. L'estremità della canna infusibile *P* si fa arrivare in un pallone a due colli *E*

[1] Berl. Ber., 14, 1884.

(vedi fig. 2), il quale porta un tubo leggermente inclinato che imbocca nel collo di un pallone codato *B* facendo un angolo di circa 25°. La coda del pallone entra in un imbuto posto su un grosso cilindro.

Seccato e riscaldato il fosforo, come precedentemente dicemmo, si manda nell'apparecchio una corrente continua di anidride carbonica in modo da mantenere costante la fiamma verde non molto calorifica che si origina in *b*. Ad ovviare ogni possibile inconveniente e per avere un prodotto più puro, il vapore si deve accendere in *b* prima di mettere a posto il pallone *B*.

Si osserva subito la formazione di densi fumi gialli che scorrendo sulla parte inferiore del pallone effluiscono dalla coda per cadere entro l'imbuto e da questo nel cilindro.

La sostanza si depone su tutto il percorso e nel cilindro stesso assai lentamente formando una massa gialla non fosforescente che trattata con acqua

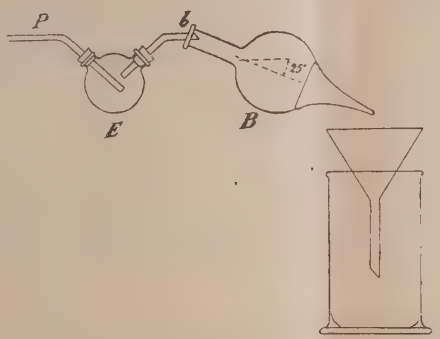


Fig. 2.

non dà sviluppo di calore e rimane del tutto inalterata all'aria. La sostanza lavata prima con acqua fu trattata con solfuro di carbonio, raccolta su filtro e seccata nel vuoto fino a costanza di peso. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale; con ammoniaca concentrata imbrunisce, ma non sviluppa idrogeno fosforato, e lasciata all'aria riprende il suo primitivo colore. Da 80°-90° si infiamma.

Queste proprietà farebbero ritenere che il composto ottenuto possa essere il sottossido di fosforo P_4O, ammesso da varî autori (1), e ultimamente messo in dubbio da Stock (2).

Infatti il potere riducente corrisponde a questo grado di ossidazione.

I. gr. 0.0760 di sostanza fatti bollire a lungo con un eccesso di soluzione di nitrato d'argento ammoniacale al 10 % han dato di Ag gr. 0,9863.

(1) Michaelis e Pitsch, Berl. Ber., 32, 337, ecc., una estesa bibliografia si trova nel Gmelin Krant, 7ª edizione, vol. I, parte III, pp. 77-81.

(2) Chem. Zeitung., 33, 1354.

A cui corrisponde:

	calcolato per P_4O	trovato
Ossigeno	0,078	0,073

II. gr. 0,1072 di sostanza trattati come sopra han dato di Ag gr. 1,4402.
A cui corrisponde:

	calcolato per P_4O	trovato
Ossigeno	0,110	0,1066

Un'analisi di orientamento eseguita su piccole quantità della sostanza dà un contenuto in fosforo di circa 84 %.

I valori ottenuti benchè non decisivi, data la piccola quantità di sostanza impiegata, mostrano nondimeno che si tratta di un ossido inferiore del fosforo. Qualunque sia però la composizione di questo composto, che studieremo meglio una volta superata la difficoltà di far deporre la nebbia ottenuta e raccogliere quantità rilevanti di sostanza, crediamo interessante di far notare che le nostre esperienze realizzano delle condizioni del tutto particolari nella incompleta combustione del fosforo.

Il nostro dispositivo permette infatti di mostrare che quando si fa bruciare all'aria il vapore di fosforo diluito, diremo così, con anidride carbonica, si giunge ad un primo prodotto di ossidazione assai stabile e del tutto differente da quello a cui giungono gli altri autori (1) scaldando il fosforo in corrente di aria.

Per quanto avessimo ripetute le nostre esperienze, pure non abbiamo mai potuto riscontrare in queste condizioni la formazione di quantità apprezzabili di P_4O_6.

Da questo risultato sperimentale saremmo dunque indotti ad ammettere l'ipotesi che nell'ossidazione del fosforo abbiano luogo tre diversi stadî a seconda delle differenti condizioni in cui si opera.

Il 1° si avrebbe quando il vapore di fosforo brucia completamente in eccesso di ossigeno (formazione di P_2O_5).

Il 2° quando il fosforo si scalda in corrente d'aria (formazione di P_2O_3 e di P_4O) (2).

Il 3° quando il fosforo si ossida con ossigeno molto diluito nelle condizioni da noi realizzate coll'apparecchio rappresentato a fig. 2 (formazione di un ossido inferiore del fosforo, probabilmente P_4O).

(1) Thorpe e Tutton, Chem. News, 61 (1890), 212; C.B., 1890, I, 957; J. Chem. Soc., 57 (1890), 545; C.B., II, 82.

(2) Thorpe e Tutton, loc. cit.

Chimica. — *Sull'esistenza di un nuovo tipo di biossidi. (Reazione fra acido selenioso e biossido di manganese)* [1]. Nota di L. Marino e V. Squintani, presentata dal Socio R. Nasini.

In un precedente lavoro uno di noi [2] ha studiato l'azione dell'acido solforoso sul biossido di manganese e sul biossido di piombo deducendo dai risultati sperimentali che i due biossidi sono da considerarsi come appartenenti a due tipi differenti [3]. Questa conclusione è avvalorata dal fatto che essi con acido selenioso danno prodotti diversi fra loro, e per composizione e per struttura. Biossido di piombo e acido selenioso danno infatti il composto $Pb_2Se_2O_7$. mentre da biossido di manganese e acido selenioso si ottiene invece un prodotto di addizione che le esperienze finora eseguite farebbero ritenere come il corrispondente sale di biossido.

Già il Laugier [4] ebbe ad occuparsi, varî anni fa, dell'azione dell'acido selenioso sul biossido di manganese, ed ottenne dei prodotti che egli considerò quali derivati del sesquiossido. Operava però in condizioni differenti dalle nostre, giacchè per avere un prodotto completamente esente da biossido di manganese, scaldava in tubo chiuso a 140° per otto ore un equivalente di $MnO_2 . 4H_2O$ seccato all'aria con sei equivalenti di anidride seleniosa sciolti in 500 gr. di acqua, ottenendo così un corpo molto più rosso di quello che si ha in vaso aperto per la temperatura ordinaria.

Come dimostrano le esperienze riportate in questa Nota il composto che si forma è selenito di biossido, e gli altri prodotti ottenuti dal Laugier proverrebbero dalla decomposizione di esso.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 234 (1907).

(3) Nell'Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1908, H. Marshall riassumendo il mio lavoro trova inadeguata la ragione addotta da me per ritenere diversa la costituzione dei due biossidi e ammetterebbe come semplice spiegazione che MnO_2 formi un solfito normale $Mn(SO_3)_2$ il quale si trasforma in ditionato manganoso, mentre il biossido di piombo forma un solfito basico $PbOSO_3$ il quale si trasforma nel solfato di piombo $PbSO_4$.

Il dott. Marshall rilegga attentamente la mia Memoria e si persuaderà che non è la formazione di acido ditionico la sola ragione che induce ad ammettere la diversa costituzione per i due biossidi, ma anche la formazione intermedia del solfito di piombo, il quale si trasforma a solfato per ulteriore ossidazione. Come si può pensare alla formazione di un solfito basico $PbOSO_3$ che si trasforma in $PbSO_4$ se ho potuto separare sperimentalmente il solfito neutro $PbSO_3$ con sole traccie di $PbSO_4$?!

L. Marino.

(4) Laugier, Bulletin de la Soc. Chim. de Paris [2] XLVII, 915 (1887).

Non può sfuggire l'importanza di questo nuovo composto stabilissimo all'aria, sia perchè i sali di biossido di manganese sono poco conosciuti (1), sia perchè esso possiede proprietà ossidanti che possono con vantaggio trovare impiego in molte ossidazioni di composti organici, come dimostreremo in un altro lavoro.

Preparazione del selenito di biossido di Manganese.

In un palloncino di circa 200 cc. si fanno reagire gr. 25 di biossido di manganese ancora umido con 70 gr. di anidride seleniosa disciolti in circa 50 cc. di acqua. Si scalda cautamente a fuoco diretto fino alla temperatura di ebollizione, agitando finchè tutta la massa è diventata un bel rosso aranciato.

Dopo raffreddamento si lava varie volte per decantazione in modo da eliminare la massima parte di acido selenioso. Il prodotto ottenuto si fa digerire a freddo per circa un'ora con 200-250 cc. di acido nitrico diluito (7-8 %), si lava ancora due volte con altro acido e poi con acqua. Si raccoglie su filtro il sale giallo-arancio e si secca a 100°.

Il biossido impiegato era ottenuto per azione di cloruro manganoso su permanganato potassico in soluzione diluita. Perchè esso reagisca istantaneamente deve essere preparato di recente. Impiegando un biossido preparato da un anno e mantenuto sotto l'acqua, si arriva ad un prodotto che si priva assai difficilmente delle ultime quantità di biossido.

Per stabilire la composizione del sale ottenuto si dosò il selenio e il manganese.

Siccome evitando certe cautele, ad es. l'eliminazione del selenio prima della determinazione del manganese, si possono avere dei risultati erronei, diamo alcuni particolari sul modo come deve essere eseguita la determinazione. La sostanza pesata si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico concentrato a freddo; si diluisce subito con il doppio volume di acqua, e si aggiunge una soluzione acquosa di cloridrato d'idrazina in piccolissimo eccesso. Completata a caldo la reazione si raccoglie su filtro tarato, e seccato a 100°, il selenio deposto, si lava con acqua bollente, si secca nuovamente a 100° e si pesa.

Il metodo volumetrico (2) con permanganato in soluzione alcalina non è qui applicabile perchè il composto è insolubile in acido solforico.

Il metodo di Peirce (3) di precipitare cioè il selenio con ioduro di potassio non è consigliaabile, giacchè si mette in libertà del cloro, il quale libera tale un eccesso di iodio da formare nel riscaldamento una soluzione

(1) Dammer, Handbuch anorg. Chem. Bd. III, 267; Moissan, Traité de Chimie minerale, IV, 540.

(2) Marino, Gazzetta Chim. It. Anno XL, pag. 210 (1910).

(3) Peirce, Amer. Journal of Science (2) I (416).

solida di selenio e iodio (1) che, per raffreddamento solidifica e perde difficilmente lo iodio anche in presenza di un grande eccesso di ioduro di potassio. Si hanno infatti valori oscillanti che differiscono dal calcolato di 1.21 a 13.75 %.

Il liquido filtrato nella determinazione del selenio si concentra a bagnomaria; si aggiunge acqua di bromo. Cessato lo sviluppo gassoso si scaccia l'eccesso di bromo e si precipita nel solito modo con carbonato ammonico il Manganese.

Si ebbero così i seguenti valori:

I. Gr. 0.7870 di sostanza dettero di Se gr. 0.4021 e di Mn_3O_4 gr. 0.1991 e di $MnSO_4$ gr. 0.3876.
II. Gr. 0.7397 di sostanza dettero di Se gr. 0.3754 e di Mn_3O_4 gr. 0.1856.
III. Gr. 0.8176 di sostanza dettero di Se gr. 0.4190.
IV. Gr. 0.9841 di sostanza dettero di Se gr. 0.5032 e di Mn_3O_4 e gr. 0.2438.
da cui si ha:

Calcolato per $MnSe_2O_6$		Trovato			
		I	II	III	IV
Mn = 55.00	17.78	17.93	18.07	—	17.84
Se_2 = 158.40	51.20	51.09	50.75	51.24	51.13
O_6 = 96.00	31.02				
309.40	100.00				

Il composto analizzato è una polvere cristallina di colore giallo aranciato, praticamente insolubile in acqua in acido nitrico e solforico diluiti. Nell'acido cloridrico concentrato e diluito si scioglie sviluppando cloro.

Dalle soluzioni di ioduro di potassio acide per acido acetico libera istantaneamente iodio.

Coi carbonati e con gli idrati alcalini libera biossido di manganese.

Con una soluzione di acido ossalico svolge quantitativamente anidride carbonica.

Ossida i sali mercurosi a mercurici, i sali rameosi a ramici, il ferrocianuro di potassio a ferricianuro, l'acido arsenioso ad acido arsenico.

Per comprendere il modo di reagire del nuovo composto è interessante conoscere qual'è l'

Azione degli alcali caustici sul sale $MnSe_2O_6$.

Essi, aggiunti in piccolo eccesso, decompongono quantitativamente il composto secondo lo schema.

$$MnSe_2O_6 \longrightarrow MnO_2 + 2SeO_2$$

(1) Pellini, Gazz. Chim. Ital. 1908.

difatti:

Gr. 0.1985 di sostanza dettero di SeO_2 gr. 0.1423 da cui

Calcolato per %		Trovato
SeO_2	71.90	71.68

Il residuo è costituito da biossido di manganese, svolge cloro che titolato iodometricamente richiede di $Na_2Se_2O_3$ $N/_{10}$ cc. 12,6 corrispondenti a gr. 0.05481 di MnO_2 (calc. gr. 0.056).

Secondo questa decomposizione il composto sarebbe dunque da considerarsi come selenito di biossido. Siccome non era da escludersi *a priori* la formazione di un acido del selenio corrispondente all'acido ditionico, così abbiamo tentato di mettere in evidenza l'eventuale formazione di questo nuovo acido. I tentativi riuscirono infruttuosi, perchè anche tentando di eterificare il composto con solfato di metile, intervengono fenomeni di ossidazione a complicare l'andamento della reazione. Oltre all'etere metilico [1] (riconoscibile al grato odore etereo, alla solubilità in acqua, alla solubilità in acido solforico, dal quale si sviluppa per aggiunta di acqua, alla formazione di un liquido incoloro per forte raffreddamento) si ottiene un liquido denso, oleoso con odore pungente che ricorda l'aldeide formica insieme ad una massa cristallina avidissima di acqua, formata in prevalenza da acido selenioso. Vi è però presente una sostanza che per traccie di umidità si decompone dando selenio rosso, e che per le grandissime difficoltà incontrate nella purificazione non ci è stato ancora possibile di identificare in modo sicuro.

Caratteristica è anche la

Decomposizione del sale $MnSe_2O_6$ *col calore.*

Scaldando il selenito alla temperatura di circa 400° per la pressione atmosferica quasi tutto il selenio si separa sotto forma di anidride seleniosa, e il manganese rimane sotto forma di Mn_3O_4. Infatti:

Gr. 1.000 di sostanza dettero di Se (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0.4752 da cui si ha:

Calcolato per %		Trovato
Se	51.20	47.52

La differenza in meno è da ascriversi alle piccole quantità di selenio che rimangono costantemente combinate nel residuo.

La decomposizione avviene però in due fasi, le quali restano sperimentalmente comprovate nella maniera seguente: La sostanza, posta in un pic-

[1] Data la facilità con cui l'alcool metilico si trasforma in etere in presenza del nostro composto, sono in corso diverse esperienze sulla sua influenza catalitica potendosi vantaggiosamente impiegare il selenito di biossido per la preparazione di grandi quantità di eteri dai differenti alcool.

colo palloncino dal collo molto lungo, a cui è saldato un tubo di vetro allo scopo di collegarlo eventualmente con una pompa a mercurio, si riscalda a una determinata temperatura mediante una piccola stufa formata da terra refrattaria ed amianto.

A traverso il tappo del palloncino passa un tubetto di quarzo entro cui sta una coppia termoelettrica platino-platino-rodio per la misura della temperatura. Dopo alcune ore di riscaldamento sulle parti più fredde del palloncino si depone l'anidride seleniosa che si produce nella scissione. La massa da rossa diviene bianca per seleniato manganoso mentre si sviluppa ossigeno.

Nella prima fase della reazione si ebbe infatti:

I. Gr. 0.9944 di sostanza dettero di SeO_2 (dall'anidride seleniosa sublimata) gr. 0.226 corrispondenti a gr. 0.1609 di selenio.

II. Gr. 0.9944 di sostanza dettero di SeO_2 (dai composti di selenio ottenuti lisciviando con acqua il residuo) gr. 0.2348 corrispondenti a gr. 0.1690 di selenio.

Si calcola così:

Calcolato per %		Trovato
Se (da SeO_2)	25.59	16.19
Se (da SeO_3)	25.59	16.99

I valori mostrano così che la decomposizione può esprimersi col seguente schema:

$$Mn Se_2 O_6 \longrightarrow Se O_2 + Mn Se O_4 .$$

La differenza in meno per l'acido selenioso è anche qui dovuta a piccole quantità di selenio fissate nel residuo in seguito a reazione secondaria.

Continuando più a lungo il riscaldamento o innalzando la temperatura anche il seleniato manganoso si decompone, ma rimane sempre del selenio combinato al manganese residuo in una forma da precisarsi con altre esperienze. Facciamo però notare che è piccola la quantità di seleniato che rimane. Difatti nella seconda fase:

I. Gr. 0.9972 di sostanza dettero di SeO_2 da SeO_2 sublimato gr. 0.4537 corrispondenti a gr. 0.3231 di selenio e gr. 0.0162 di selenio (da acido selenico) da cui

Calcolato per %		Trovato
Se	51.20	32.41

Facendo il vuoto nell'apparecchio con una pompa a mercurio allo scopo di misurare la quantità di ossigeno che si sviluppa abbiamo stabilito che

la sostanza si decompone in queste condizioni secondo l'equazione:

$$5\,Mn\,Se_2O_6 \rightleftharpoons 8\,SeO_2 + 2\,Mn\,SeO_4 + Mn_3O_4 + O_2.$$

Infatti:

Gr. 1.000 di sostanza dettero di ossigeno cc. 13 a 0° e 760^{mm}.

Gr. 1.000 di sostanza dettero di selenio ottenuto dall'acido selenioso gr. 0.4661.

Gr. 1.000 di sostanza dettero di selenio ottenuto da acido selenioso e acido selenico gr. 0.4682.

Gr. 1.000 di sostanza dettero di Mn_3O_4 gr. 0.2854.

da cui si ha:

	Calcolato per %	Trovato
O	2.00	1.856
Se (da SeO_2)	40.95	46.61
Se ($SeO_2 + SeO_3$)	51.20	46.82
Mn_3O_4	14.80	28.54

I valori più alti ottenuti per l'acido selenioso provano che interviene anche la decomposizione del seleniato manganoso con formazione di anidride seleniosa e ossido misto. Se si calcola, infatti, la quantità di ossido misto che corrisponde al seleniato manganoso e secondo la suddetta equazione si trova esser 9.80 %, per cui si ottiene in definitiva 24.60 di Mn_3O_4 che differisce dal residuo trovato 28.54 della quantità corrispondente al selenio fissato dal residuo.

Che realmente il residuo è formato da Mn_3O_4 lo si deduce dalla determinazione iodometrica del cloro sviluppato.

Infatti:

Gr. 1.000 di sostanza dettero di residuo gr. 0.2854.

Questo può spostare tanto iodio da richiedere cc. 26.3 di iposolfito N_{10} a cui corrisponde gr. 0.0789 di cloro. Se tutto il residuo fosse dato da Mn_3O_4 si otterrebbe di cloro gr. 0.088. La piccola differenza è dovuta alla presenza del selenio.

Da tutte le esperienze eseguite risulta dunque che il composto $Mn\,Se_2O_6$ è da considerarsi come selenito di biossido di manganese. Per definirne la costituzione è necessario indagare prima se esso debba considerarsi come derivato dell'acido selenioso asimmetrico.

Qualunque possa essere però la sua struttura ci sembra interessante far rilevare che anche con l'acido selenioso, come con l'acido solforoso, biossido di manganese e biossido di piombo reagiscono differentemente, ciò che comprova sempre più l'ipotesi ammessa da uno di noi [1] che essi abbiano una diversa costituzione.

[1] Marino, Zeitschr. f. Anorg. Chem. 56, 234 (1907).

Chimica. — *Sopra una nuova ossidazione dell'α-metilindolo* Nota di G. Plancher ed U. Colacicchi (1), presentata dal Socio G. Ciamician.

Sono ben note le utili applicazioni dell acqua ossigenata e dei perossidi alla ossidazione delle più varie classi dei corpi organici, che hanno dato modo di risolvere molte questioni di costituzione mediante ossidazioni limitate e caratteristiche, e di fornire nuovi metodi di preparazione di nuove classi di composti. Nella maggior parte dei casi si opera a reazione acida o a reazione alcalina e in presenza di sostanze catalizzanti come i sali ferrosi ecc. Si trova sempre però una certa difficoltà per queste reazioni quando si agisca con corpi insolubili o scarsamente solubili in acqua.

Da qualche tempo noi ci serviamo della soluzione eterea di acqua ossigenata. Questo reattivo ci venne fornito dalla ditta Carlo Erba di Milano (2) che ora lo pone anche in commercio a diverse concentrazioni. Noi abbiamo sempre creduto utile adoperare la soluzione al 15 %. Questa soluzione se conservata in vetro che non ceda tanto facilmente alcali, o che sia stato vaporizzato con acido cloridrico si conserva a lungo, se è tenuta in luogo fresco ed al buio.

Noi l'abbiamo impiegata in numerose ossidazioni delle quali renderemo conto in seguito ed abbiamo riscontrato che essa presenta molti notevoli vantaggi; che dà dei prodotti facilmente separabili e sovente delle ossidazioni quantitative. Oramai siamo riusciti ad escludere ogni pericolo in queste reazioni operando a piccole porzioni, ma in una prima operazione un poco in grande avendo concentrata la miscela dell'acqua ossigenata e della sostanza organica con una corrente d'aria, tutto ad un tratto si ebbe, con esplosione molto viva, la decomposizione dell'acqua ossigenata e la combustione completa dell'etere e del prodotto.

Per ora ci preme di rendere noto un nuovo modo di ossidarsi dell'α-metilindolo che abbiamo osservato con questo reattivo.

Tutti i modi di ossidazione del metilchetolo e dei suoi derivati portano alla rottura del nucleo con formazione degli acidi, antranilico o dei suoi prodotti di sostituzione. Solo colla fusione con potassa si può ottenere l'acido α-indolcarbonico. Invece con l'acqua ossigenata si arriva ad un corpo che ha la composizione di due molecole di metilindolo meno due idrogeni, più un atomo di ossigeno.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Parma.
(2) Vedi anche: Carrasco, Gazz. chim. 1909, 47

Questo corpo l'abbiamo ottenuto nel modo che segue:

In una bevuta furono messi gr. 4 di metilchetolo con 20 cc. di acqua ossigenata eterea al 15 % e tenuti in luogo fresco per alcuni giorni. Dopo qualche ora comincia a separarsi una sostanza gialla cristallina, e dopo alcuni giorni rimane tutta una crosta giallo verdiccia. Separata tale sostanza per filtrazione, si purifica cristallizzandola ripetutamente coll'alcool assoluto nel quale è pochissimo solubile e fonde a 209°-210°. È quasi insolubile nella maggior parte dei solventi organici. Non dà la reazione di Angeli degli indoli. Bollita con acido acetico glaciale dà una colorazione rossa. Trattata con H_2SO_4 concentrato si scioglie colorando la soluzione intensamente in azzurro e la soluzione così ottenuta diluita con acqua diventa verdastra e separa dei fiocchetti verdi. Con potassa concentrata o alcoolica resta inalterata.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

In 100 parti:

C 78,23 H 6,07 N 10,07

Data la difficoltà di trovare per questa sostanza un solvente che si presti per le determinazioni crioscopiche noi abbiamo stentato a trovarne il peso molecolare. Questa serie di determinazioni in naftalina, che però intendiamo di controllare, sembra concludere all'incirca per la formula $C_{18}H_{16}ON_2$.

I.	Conc. %	0,623	△	0,17	PM 253
II.	»	1,161	»	0,27	» 296
III.	»	1,257	»	0,33	» 263

Peso molecolare medio = 271

A tale sostanza compete dunque la formula bruta $C_{18}H_{16}ON_2$.

Infatti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}ON_2$		Trovato
C %	78.26	78,23
H »	5,80	6,07
N »	10,15	10,07
PM »	276	271

Ed essa risulta dalla unione di 2 molecole di metilchetolo a mezzo di un atomo di ossigeno ed eliminizione di due atomi d'idrogeno secondo la seguente equazione:

$$2C_9H_9N + 2H_2O_2 = C_{18}H_{16}ON_2 + 3H_2O$$

Riduzione della sostanza precedente con stagno ed acido cloridrico. — Grammi 10 di sostanza sciolti in 100 cc. di acido cloridrico fumante, e gr. 50 di stagno furono messi a ricadere a b. m. Il liquido si colora intensamente in rosso, colorazione che va perdendosi lentamente finchè scompare

del tutto. Dopo raffreddamento si alcalinizza con liscivia di soda e poi si distilla al vapor d'acqua. Passa un liquido oleoso incoloro di odore grato che viene separato per estrazione con etere e seccato su carbonato potassico calcinato. Evaporato l'etere si distilla e si raccoglie un liquido chiaro limpido bollente a 224°-226° e 766 mm.

Ad un grammo di tale prodotto sospeso in acqua e addizionato di un eccesso di soluzione di soda al 20 % vennero aggiunti agitando continuamente ed a piccole porzioni 5 grammi di cloruro di benzoile. La reazione avviene con lieve sviluppo di calore e conviene raffreddare con getto d'acqua. La parta oleosa va raffreddandosi finchè si trasforma tutta in una massa solida biancastra. Si purifica cristallizzandola 2 volte dall'alcool, e si presenta in forma di bei cristalli prismatici fondenti a 91°-92°.

Il punto di fusione di tale prodotto corrisponde a quello del benzoil-diidrometilchetolo di Bamberger (1) e lo abbiamo identificato con esso preparandolo nel modo da lui indicato e fondendo il miscuglio dei due prodotti che fuse esattamente a 91°-92°.

Dunque la base da cui ottenemmo il benzoilderivato è il diidrometilchetolo, e infatti il suo punto di ebollizione corrisponde a quello dato dai citati autori. Si è originata dal prodotto $C_{13}H_{16}ON_2$ per azione di due molecole di idrogeno.

In seguito abbiamo voluto vedere se allo stesso risultato si poteva arrivare impiegando o l'acqua ossigenata in altro ambiente, oppure qualche peracido.

Abbiamo visto che l'acqua ossigenata reagisce, ma con risultati meno buoni, anche in soluzione acquosa (2), e che invece l'acido monopersolforico (acido di Caro) è molto ben adatto per avere a buon prezzo notevoli quantità del derivato descritto. Invece bollendo il metilchetolo con persolfato potassico non si ottiene alcun risultato rimarchevole. Anche con l'ozono sia in sospensione acquosa che in soluzione cloroformica si ottiene lo stesso corpo insieme ad altre sostanze non studiate.

Azione del reattivo di Caro sul metilchetolo. — Il reattivo di Caro fu preparato nel modo solito (3). Grammi 5 di metilchetolo furono messi in una bevuta con 100 cc. del reattivo di Caro e lasciati a sè per 48 ore. Dopo questo tempo si era quasi totalmente trasformato in una sostanza di colore verdognolo, che filtrata alla pompa e lavata con alcool per asportare il metilchetolo non trasformato venne cristallizzata diverse volte dall'alcool bollente da cui si deposita in cristallini colorati in giallo fondenti a 209°.

(1) Bamberger und Stemitzki, Ber. XXVI, II, 1303.

(2) Con acqua ossigenata acquosa Ch. Porcher ha ottenuto dall'indolo l'indossile e quindi l'indaco. Bull. (1909), serie IV, vol. V, pag. 526.

(3) Baeyer-Villiger, D. Chem. G. XXXIII, 124.

Questa sostanza si mostra identica a quella ottenuta coll'acqua ossigenata. Il miscuglio delle due sostanze fuse a 209°. All'analisi ha dato pure risultati concordanti per la formula $C_{18}H_{16}ON_2$.

Infatti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}ON_2$		Trovato
C	% 78,26	77.85
H	» 5,80	5.99
N	» 10,15	10,15

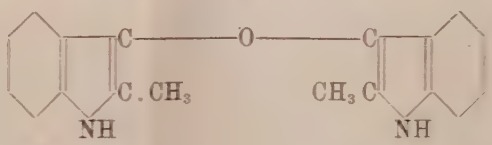
Degli omologhi dell'α-metilindolo abbiamo tentato di ossidare altresì l'α-fenilindolo, ma questo rimase lungamente inalterato: l'α-β- dimetilindolo si trasforma presto in una materia resinosa che non abbiamo pel momento potuto purificare, ma che studieremo in seguito. Appare però certo che in quest'ultimo caso la reazione procede altrimenti. In quanto al fenilindolo anche in altre reazioni esso dimostra un comportamento differente dagli alchilindoli, ma invece pel dimetilindolo si può pensare che la mancanza di idrogeni metinici liberi sia la causa del diverso comportamento,

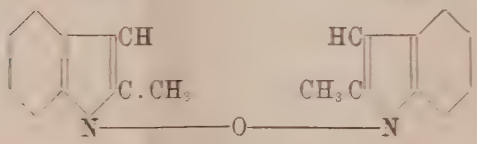
Per quanto riguarda la formula del nuovo composto si possono fare diverse ipotesi:

L'ossigeno potrebbe essersi fissato in modo da collegare in legame etereo i due carboni metilici laterali

I

Noi crediamo però di dovere eliminare questa ipotesi per la facilità con cui l'ossigeno viene eliminato coi riducenti e in modo particolare col cloruro stannoso. Resta quindi da scegliere fra le altre due ipotesi

II 

III 

se si vuol ritenere senz'altro come improbabile che l'ossidazione si sia portata sul nucleo benzenico.

Nel primo dei due ultimi casi si avrebbe un etere derivato dall'indossile, nel secondo si avrebbe un derivato dell'N-ossindolo.

Noi non abbiamo ragioni decisive per preferire una piuttosto che l'altra delle due forme; però la II è in certo qual modo la nostra favorita, giacchè il color giallo e le diverse reazioni colorate con H_2SO_4 e con acido acetico che essa fornisce, stanno più per un affine dell'indossile che dell'N-ossindolo.

Difatti, mentre gli eteri dell'acido N-ossindol-2-carbonico (1) sono incolori, l'indossile (2) è giallo ed i suoi eteri sono fino a bruni (3).

La formula però non è altro che presunta, e stiamo lavorando per decidere quale sia veramente la costituzione di questo corpo.

Ringraziamo il dott. Ugo Maggi per l'aiuto prestatoci in queste ricerche.

Chimica. — *Analisi termica delle miscele di cloruro rameoso con cloruri di elementi monovalenti* (4). Nota di C. Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

Scopo di questo lavoro è lo studiare il comportamento termico di miscele del cloruro rameoso con cloruri di altri elementi allo stesso grado di valenza. Il comportamento delle miscele di cloruri di elementi monovalenti venne già studiato per gli alcalini da N. S. Kurnakow (5) e da F. S. Žemczužny (6); per gli altri elementi vennero studiate solamente miscele di cloruro potassico e di cloruro d'argento del Žemczužny (7). Vennero perciò esperimentate miscele del cloruro rameoso coi cloruri di elementi del primo gruppo, potassio, sodio, argento e di un altro elemento, il tallio, che allo stesso grado di valenza dà composti stabili che sono generalmente isomorfi con quelli di potassio.

I sali adoperati parte provenivano dalla ditta Erba, parte vennero preparati in laboratorio. Le miscele vennero, secondo le temperature, fuse in provette di vetro infusibile e in bagno a sabbia con una lampada Mecker, oppure in provette di porcellana ed in forno elettrico a resistenza. Per la misura delle temperature venne usato un termoelemento Pt — Pt Rh e un galvanometro Siemens ed Halske. Come punti fissi per la correzione degli

(1) Reissert, Ber. XXX, 1046.

(2) D. Vorländer und B. Drechser, Ber., XXXIV 1856.

(3) Baeyer, Ber. XIV, 1741.

(4) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

(5) N. S. Kurnakow u. F. S. Žemczužny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 52, 1907, 186.

(6) F. S. Žemczuży e F. Rambach, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 65, 1910, 403.

(7) F. S. Zemczužny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 57, 1908, 267.

apparecchi furono usati i seguenti: p. eb. dell'acqua, dell'anilina (183°); punti di fusione dello zinco (421°), dell'antimonio (630°) e dell'argento (962°).

I punti di solidificazione dei sali adoperati dalle curve di raffreddamento risultarono i seguenti:

Cu Cl	422°
Ag Cl	455°
Na Cl	806°
K Cl.	776°
Tl Cl.	429°

Venne usata per le miscele una massa costante di dieci grammi; quando però dalle curve di raffreddamento risultò qualche punto incerto, venne raddoppiata la massa; nelle tabelle le durate dei varî punti di arresto si riferiscono sempre a dieci grammi di miscela.

1. — *Il sistema* Na Cl — Cu Cl.

Il punto di solidificazione del cloruro sodico risultò a 806°. Mc. Crae [1] dà questo punto a 811°, Kurnakow e Žemčužny (loc. cit.) a 819°. Ruff e Plato [2] a 820°. Quello del cloruro rameoso è in buon accordo con quello dato da K. Mönkemeyer [3] (419°).

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro sodico ad un punto eutettico a 75 mol. % di Cu Cl, per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

Le durate di arresto eutettico si annullano rispettivamente a 12 e a 88 mol. % di Cu Cl, concentrazioni che possono essere assunte come limiti di miscibilità allo stato solido dei due componenti.

Le miscele che depositano cristalli misti ricchi in cloruro rameoso hanno intervalli di cristallizzazione ben netti: la miscela a 90 mol. % di Cu Cl cristallizza nell'intervallo di 22 gradi, e quella al 95 nell'intervallo di 20 gradi; non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro sodico.

[1] Mc. Crae, Ann. Phys. (3) 55, 1896.
[2] O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, II, 1903, 2357.
[3] K. Mönkemeyer, N. Jahr. f. Min. G. u. P. XXII Beit. Band, 1907, 1.

TABELLA I.

Molecole °/o di Cu Cl	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	806	—	—
10.00	772	—	—
20.00	736	320	—
30.00	674	318	60
40.00	610	318	80
50.00	555	317	90
60.00	460	316	110
65.00	416	314	150
70.00	373	314	200
75.00	eut.	314	230
77.50	?	316	110
80.00	334	316	60
85.00	360	316	—
90.00	374-352	—	—
95.00	390-370	—	—
100.00	422	—	—

TABELLA II.

Molecole °/o di Cu Cl	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	455	—	—
8.00	433	—	—
13.75	412	260	—
26.50	371	262	40
37.30	323	262	140
49.75	?	260	250
54.60	eut.	261	250
58.40	285	261	150
68.30	314	260	60
78.60	350	260	30
85.20	365	253	—
93.00	398-368	—	—
96.50	410-391	—	—
100.00	422	—	—

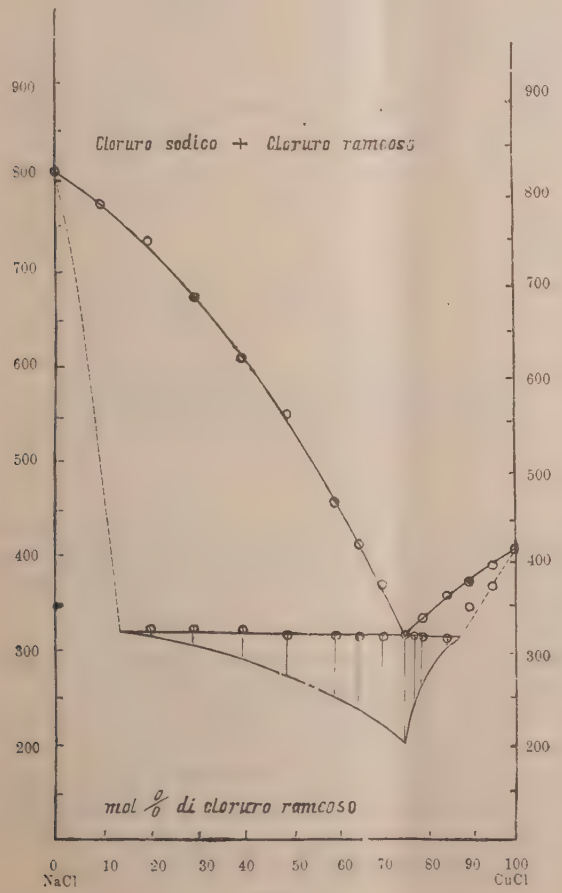


FIG. 1.

2. — *Il sistema* Ag Cl — Cu Cl.

È analogo al precedente. Il punto di solidificazione del cloruro d'argento è in buon accordo con quello degli altri sperimentatori (1).

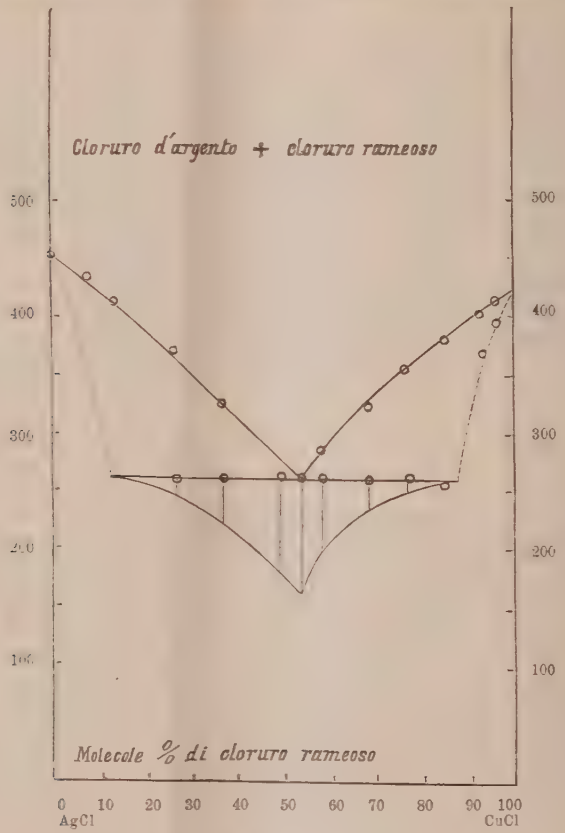


Fig. 2.

La miscela eutettica a 54.6 mol. % di Cu Cl e a 260°. In questo sistema possono essere assunti come limiti di miscibilità allo stato solido le concentrazioni di 12 e 92 mol. % di Cu Cl. La miscela al 93 % cristallizza nell'intervallo di 30 gradi e quella al 96.5 nell'intervallo di 19 gradi. Anche in questo caso non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro d'argento.

3. — *Il sistema* K Cl — Cu Cl.

Il punto di solidificazione del cloruro potassico risultò a 776°. Le Chatelier (2) dà questo punto a 740°: Kurnakow e Zemczužny (loc. cit.)

(1) Le Chatelier, Comp. Rend. d. l'Ac. des Sciences, 118, 800.
(2) K. Mönkemeyer (loc. cit.) 452°.

a 790°, Ramsay ed Eumorfopoulos (1) a 762°; Mc. Crae a 803°, Ruff e Plato a 790°.

La curva di cristallizzazione primaria scende dal punto di solidificazione del cloruro potassico fino a 54 mol. % di Cu Cl e a 224° ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere fino ad un punto eutettico a 67 mol. % e a 136° per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

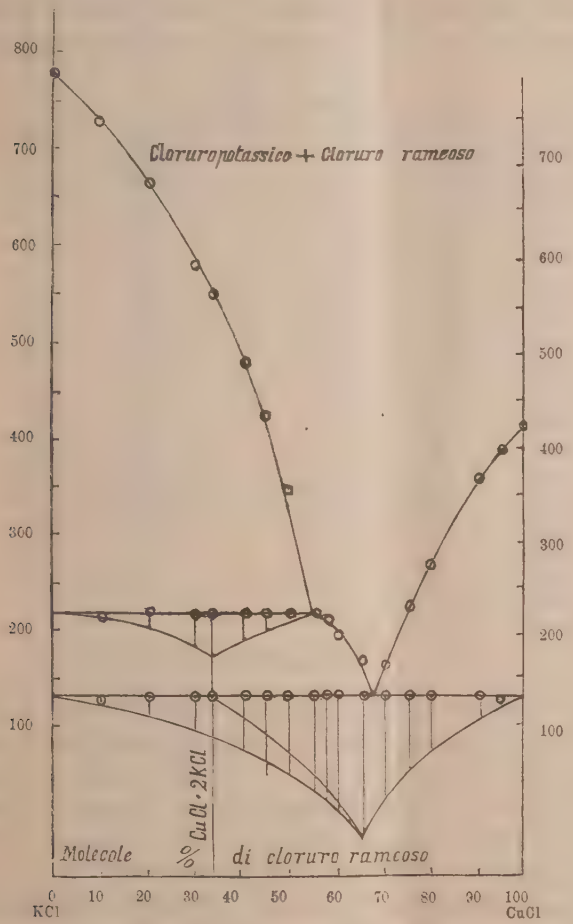


Fig. 3.

Per tutte le miscele fino a 54 mol. % di Cu Cl si nota, nelle curve di raffreddamento, un punto di arresto a 224° che ha il massimo di durata a 33.4 mol. % di Cu Cl, e si annulla al cloruro potassico puro e a 54 mol. % di Cu Cl. Viene così ad essere accertata l'esistenza di un composto corrispondente alla formola $CuCl \cdot 2KCl$, decomponibile per fusione, e che ha la sua temperatura di formazione a 224°.

(1) Ramsay a. Eumorfopoulos. Phil. Mag. 41-1896-360.

L'arresto eutettico $CuCl$ — $CuCl \cdot 2KCl$ si nota a concentrazione in KCl di molto superiori alla composizione del sale doppio, anzi fino alle più forti concentrazioni in cloruro potassico: è anche questo un caso anomale spiegato da Tamman (1) e già trovato in un lavoro precedente nel sistema joduro di piombo-fluoruro di piombo in cui la reazione che dà luogo al composto non avviene completamente durante il tempo in cui avviene il raffreddamento. D'altra parte le durate di arresto eutettico si annullano al cloruro rameoso, cioè tanto $CuCl$, quanto KCl si depositano puri dalle miscele fuse.

Tabella III.

Molecole % di $CuCl$	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durate in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	776	—	—	—	—
10.00	734	217	20	130	—
20.00	671	219	40	134	30
30.00	583	220	50	135	70
33.40	555	224	80	139	100
40.00	485	225	60	137	130
45.00	426	221	40	135	150
50.00	355	226	30	137	170
55.00	220	—	—	135	180
57.50	218	—	—	136	200
60.00	200	—	—	137	230
65.00	180	—	—	136	300
70 00	170	—	—	136	180
75.00	232	—	—	136	160
80.00	274	—	—	134	110
90.00	362	—	—	135	80
95.00	394	—	—	130	20
100.00	422	—	—	—	—

4. — *Il sistema* $TlCl$ — $CuCl$.

Il punto di solidificazione del cloruro talloso è dato da K. Mönkemeyer a 426°. Il punto di solidificazione del cloruro talloso usato risultò a 429°. Il diagramma che risulta dalle curve di raffreddamento è analogo al precedente; si rivela un composto decomponibile per fusione corrispondente alla formola $CuCl \cdot 2TlCl$. La sua temperatura di formazione è a 226°; la miscela eutettica $CuCl$ — $CuCl \cdot 3TlCl$ giace a 60 mol. % di $CuCl$ e a 122°. Il gomito a questa temperatura nella curva di cristallizzazione primaria si nota, benchè debolmente a 47.5 mol. % di $CuCl$. Le durate del punto di arresto a 226° si riducono a zero a 7 mol. % di $CuCl$; e così le durate eutettiche rispettivamente a 35 e a 97 mol. % di $CuCl$. Il composto $CuCl \cdot 2TlCl$ decomponibile alla fusione, dà cristalli misti coi due componenti (2).

Tanto in questo sistema, quanto nel sistema precedente. la composizione dei sali doppî $CuCl \cdot 2KCl$ e $CuCl \cdot 2TlCl$ si può dedurre solamente dalla massima durata degli arresti spettanti alle loro temperature di formazione.

(1) G. Tamman, Zeitschr. f. Anorg. Chem. 45, 1905, 24.

(2) R. Ruer, Metallographie, pag. 207, 1907.

TABELLA IV.

Molecole °/o di Cu Cl	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durate in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	429	—	—	—	—
5.00	410	—	—	—	—
10.00	380	223	—	—	—
15 00	370	223	—	—	—
21.15	345	222	40	—	—
30.00	300	226	140	—	—
33.40	283	226	180	—	—
37.75	270	224	130	—	—
40 00	260	223	100	123	20
45.00	?	221	60	124	60
50.00	218	—	—	121	80
50.10	208	—	—	123	90
55 00	173	—	—	124	110
61.70	166	—	—	122	240
64.50	166	—	—	123	200
65.00	183	—	—	123	190
70.10	253	—	—	120	130
81.30	313	—	—	120	100
90.06	362	—	—	116	30
95.00	385	—	—	116	—
100.00	422	—	—	—	—

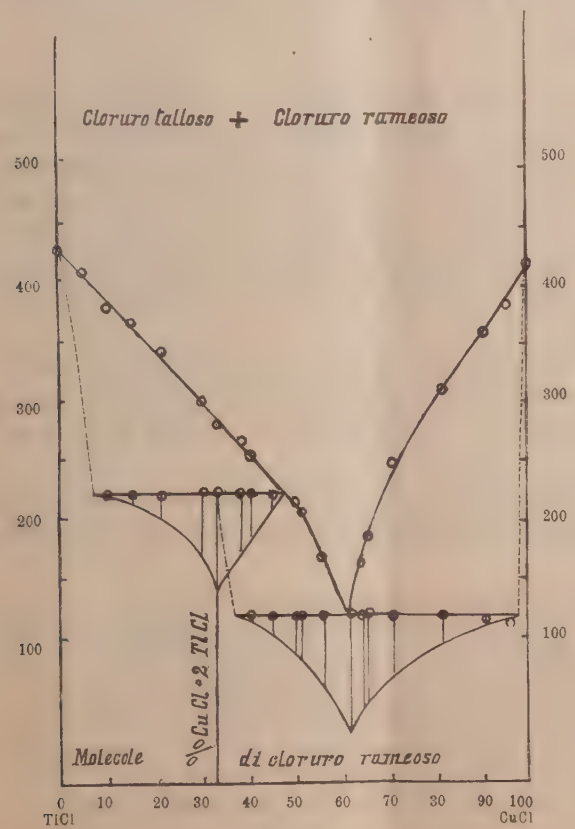


FIG. 4.

La esistenza di un sale doppio $CuCl \cdot 2KCl$ era già nota; esso infatti preparato da Mitscherlich [1] per via umida che gli attribuì la formola doppia $Cu_2Cl_2 \cdot 4KCl$; non era nota invece l'esistenza di un sale doppio $CuCl \cdot 2TlCl$.

Conclusioni.

1) Il cloruro rameoso dà soluzioni solide in rapporti limitati coi cloruri degli omologhi della seconda metà del primo gruppo, sodio e argento;

2) dà sali doppî del tipo $CuCl \cdot 2MCl$ coi cloruri di potassio e di tallio monovalente. Col cloruro di tallio si formano inoltre cristalli misti entro limiti assai ristretti.

In complesso i risultati ottenuti, come già quelli avuti da Kurnakow e e Žemczužny coi cloruri alcalini, stanno in buon accordo colle relazioni già note fra gli elementi studiati e colla loro posizione nel sistema periodico.

Chimica. — *Sistemi binari dei cloruri di alcuni metalli monovalenti.* Nota di G. Poma e di G. Gabbi [2], presentata dal Socio G. Ciamician.

Il cloruro rameoso ed il cloruro d'argento possono dare tanto con acido cloridrico, quanto con cloruri alcalini dei sali complessi, in cui il metallo pesante fa parte dell'anione. Così, per esempio, nella letteratura si trova la descrizione di tutta una serie di cuprocloruri alcalini [3] che poterono essere isolati allo stato solido, mentre d'altro lato le misure di solubilità del cloruro d'argento nelle soluzioni dei cloruri di potassio, di sodio e d'ammonio ecc. [4] provano in modo non dubbio l'esistenza in soluzione, di clorosali d'argento.

Per queste ragioni e per le relazioni che esistono nelle proprietà chimiche e fisiche di taluni dei cloruri dei metalli monovalenti, ho creduto opportuno studiare le curve di raffreddamento dei sistemi $CuCl$ e KCl; $CuCl$ e $AgCl$.

Già Le Chatelier [5], Plato [6], e Kurnakow e Żemczużnyj [7] realizzarono le curve di raffreddamento del cloruro di sodio e di quello di potassio

[1] Mitscherlich, Ann. d. Chemie et Phys. 73, 1840, 384.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma diretto da G. Plancher.

[3] Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, Bd II, 1, S. 544.

[4] Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, Bd II, 1, S. 679.

[5] Compt. rend. 113, 350.

[6] Ber. 36, S. 2357.

[7] Ztschr. anorg. Chemie, LII, 186.

dimostrando la formazione, ad alta temperatura, di soluzioni solide dei due sali che, per raffreddamento, tornano a separarsi. Più tardi Żemczużnyj [1] eseguì un'analoga ricerca per il sistema Ag Cl e K Cl giungendo ad escludere che dalla miscela dei due sali fusi si separino composti complessi solidi, come pure cristalli misti.

Il metodo da noi tenuto nell'eseguire la presente ricerca è essenzialmente il medesimo di quello seguito dagli autori prima citati; in una parte delle nostre misure ci siamo serviti di un fornellino di lamiera di ferro a doppia parete, avvolto in grosso strato di amianto. Nel tubo interno del fornellino sospendavamo, mediante un tappo di amianto, una larga provetta di vetro di Jena, chiusa a sua volta con un secondo tappo di amianto, attraverso al quale, per due fori, passavano il tubetto esterno di un pirometro Le Chatelier, ed una squadretta di vetro, addutrice di un gas inerte. Il fornellino veniva riscaldato con le fiamme di una grossa Teclu. In tali condizioni però non ci riuscì agevole superare di molto la temperatura di 500°, per cui nella seconda parte del nostro lavoro ci siamo serviti di un piccolo fornello elettrico a resistenza, formato da un tubo di ferro, attorno al quale è avvolto un filo di nichel di un millimetro di diametro; tale filo è rivestito da un tessuto di amianto che serve anche da isolatore. Il tubo così avvolto, viene posto nell'interno di un cilindro di ferro, e fissato con silice in polvere finissima, la quale ne rende assai buono l'isolamento termico. Con tale dispositivo, usando una corrente dell'intensità di sette ampères circa, si può facilmente giungere a temperature anche superiori ai 1000°.

Le pile termoelettriche impiegate furono due: Per il sistema Cu Cl — Ag Cl, nel quale non v'è mai bisogno di giungere a temperatura superiore ai 500°, ci siamo valsi della coppia a grande forza elettromotrice, rame-costantana, per il sistema Cu Cl — K Cl della coppia platino-platino rodio.

Il galvanometro usato, possiede due scale graduate direttamente in temperature; esso venne fabbricato dalla casa Siemens & Halske.

Abbiamo messo la maggior cura nella scelta dei sali coi quali abbiamo sperimentato. Il cloruro potassico ci venne fornito dalla casa Kahlbaum di Berlino, esso apparteneva alle serie di sali che quella Ditta accompagna con certificato di garanzia ed era quindi da ritenersi sufficientemente puro. Il cloruro d'argento fornito dalla stessa Ditta, venne da noi analizzato con risultato favorevole.

È noto invece che il cloruro rameoso tende ad ossidarsi con estrema facilità; perciò noi abbiamo impiegato tre campioni di questa sostanza, aventi diverse provenienze, e prima di usarli abbiamo ritenuto necessario sottoporli ad una purificazione. A questo scopo abbiamo sospeso il Cu Cl in una soluzione acquosa di anidride solforosa, quindi lo abbiamo filtrato alla pompa

(1) Ztschr. anorg. Chemie, LVII, 267.

e lavato abbondantemente con acido acetico, alcool ed etere. La massa ancora imbibita di quest'ultimo solvente, venne introdotta in un pallone tenuto immerso in acqua bollente, e dopo averlo chiuso mediante un tappo di gomma munito di una squadretta, vi abbiamo praticato il vuoto. In questo modo ci fu possibile ottenere del cloruro rameoso perfettamente bianco, che essendo secco, si conservò indefinitamente.

I punti di fusione che abbiamo trovati per questi tre sali sono seguenti:

Ag Cl	451°
Cu Cl	415°
K Cl	759°

La temperatura di fusione del cloruro d'argento non risulta ben definita nella letteratura, poichè esistono fortissime discordanze fra i varî autori. Così essa è secondo Kohlrausch [1] 487°, secondo Ehrhard [2] 490°, secondo O. H. Weber [3] 450° e secondo Żemczużnyj [4] 451°.

Le nostre ricerche dànno risultati che stanno in accordo con quelli di questi ultimi autori. La temperatura di fusione del Cu Cl è secondo Carnelly [5] di 434° ∓ 4, quella trovata da noi è 415°; tale differenza non può però assolutamente essere imputata ad impurità, perchè i tre diversi campioni fondevano tutti alla stessa temperatura, benchè fossero di provenienze diverse. Se mai, la differenza potrà dipendere dal metodo di misura.

La temperatura di fusione del cloruro potassico è secondo Tamman [6] di 778°, secondo Żemczużnyj 790°, secondo Plato [7] 772° e secondo Ramsay e Eumorfopoulos [8] 762°. Il valore trovato da noi concorda sufficientemente con quest'ultimo; ad ogni modo anche qui può essere fatta l'osservazione precedente.

In causa dell'estrema ossidabilità del Cu Cl, tutte le fusioni da noi eseguite, vennero fatte in un'atmosfera di azoto.

Sistema Cu Cl — Ag Cl.

Come risulta dalla figura (A) annessa, la curva di raffreddamento in questo sistema è semplicissima. Nella seguente tabella sono raccolti i risultati da noi ottenuti.

(1) Ann. Ph. Chem. Wiedm. 17, 642.
(2) Ann. Ph. Chem. Wiedm. 24, 215.
(3) Ztschrt. anorg. Chemie, 21, 305.
(4) Loc. cit.
(5) Journ. Chem. Soc. 33, 273.
(6) Zschr. anorg. Chemie, 43, 215.
(7) Ztschr. physik Chemie, 55, 721.
(8) Phil. Mag. 41, 360.

TABELLA I.

Percentuale in peso di Ag Cl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Temperatura eutettica	Durata dell'arresto in secondi
0	415°	—	—
4	410	—	—
6.66	400	—	—
10	395	—	—
12.5	388	240°	20″
13.3	385	245	30
25	359	250	200
37.5	324	250	320
45	300	250	400
50	279	250	460
55	260	250	520
62.5	270	250	460
67	295	250	400
75	335	250	280
85	385	250	180
90	405	250	76
93.33	415	—	—
97	435	—	—
100	451	—	—

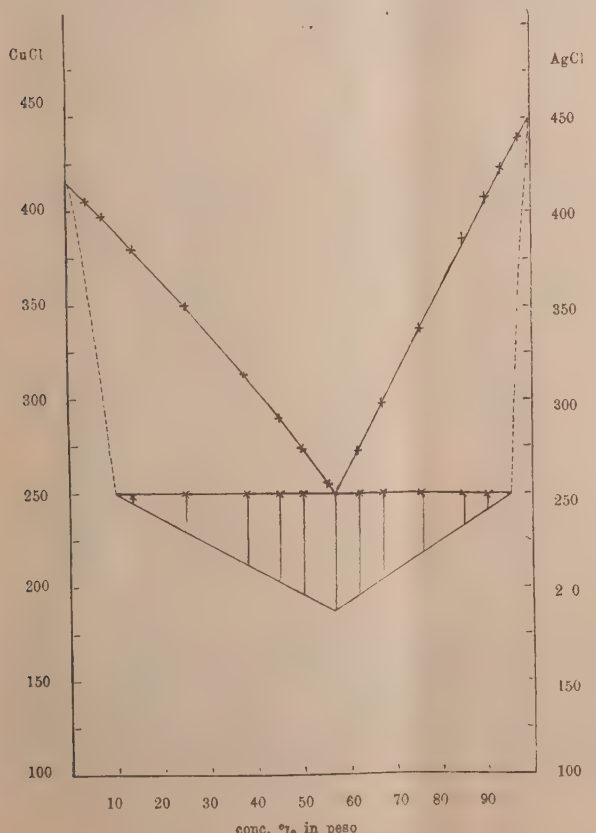


FIG. A.

Le temperature dei due primi arresti eutettici sono alquanto più basse di 250°, ciò che però alle estreme concentrazioni, si verifica abbastanza frequentemente. Il peso totale di ciascuna miscela, fu ordinariamente di 20 gr., ma quando le miscele erano rispetto ad uno dei due componenti, assai diluite, allo scopo di rendere più evidenti gli arresti eutettici, operammo con miscele del peso di 30 gr. Date le condizioni di ottimo isolamento termico in cui abbiamo lavorato, non è verosimile che ci siano sfuggiti arresti anche notevelmente piccoli; noi possiamo quindi concludere che mentre allo stato liquido Cu Cl e Ag Cl sono perfettamente miscibili, allo stato solido presentano una larghissima lacuna di solubilità, di cui possiamo calcolare per estrapolazione i limiti estremi. Dall'annessa figura appare evidente che dalla miscela fusa non si separa per raffreddamento nessun composto tra i due componenti.

Sistema Cu Cl — K Cl.

In questo caso i fenomeni si presentano alquanto più complessi. Come risulta dall'annessa tabella, nelle curve di fusione si hanno talora due arresti e l'andamento della curva è quello caratteristico per i sistemi binari in cui, tra i due componenti, si forma un composto che si dissocia ad alta temperatura. Ecco i risultati ottenuti.

Tabella II.

Percentuale in peso di K Cl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Arresto eutettico	Durata del primo arresto in secondi	Secondo arresto	Durata del secondo arresto in secondi
0	415°	—	—	—	—
3	395	142°	130″	—	—
5	375	141	170	—	—
12	310	142	520	—	—
25	181	143	920	—	—
28	144	144	1220	—	—
33	200	144	960	—	—
40	285	143	700	234°	80″
50	450	143	450	236	200
60	545	142	320	236	300
70	635	142	220	235	290
80	690	—	220	235	290
90	735	—	—	225	123
100	759	—	—	—	—

Come si vede il punto di cristallizzazione primaria si abbassa sino alla temperatura di 142° che corrisponde al primo eutettico.

Dal lato del Cu Cl la curva delle durate dell'arresto arriva sino all'ordinata corrispondente, ciò che permette di escludere la formazione di cri-

stalli misti. Al di là della concentrazione corrispondente all'eutettico, la curva per quantità maggiori di K Cl sale rapidamente. Intorno alla temperatura di 236° per tutte le concentrazioni superiori al 38 % in peso di K Cl, si nota, nelle curve di raffreddamento, un altro arresto.

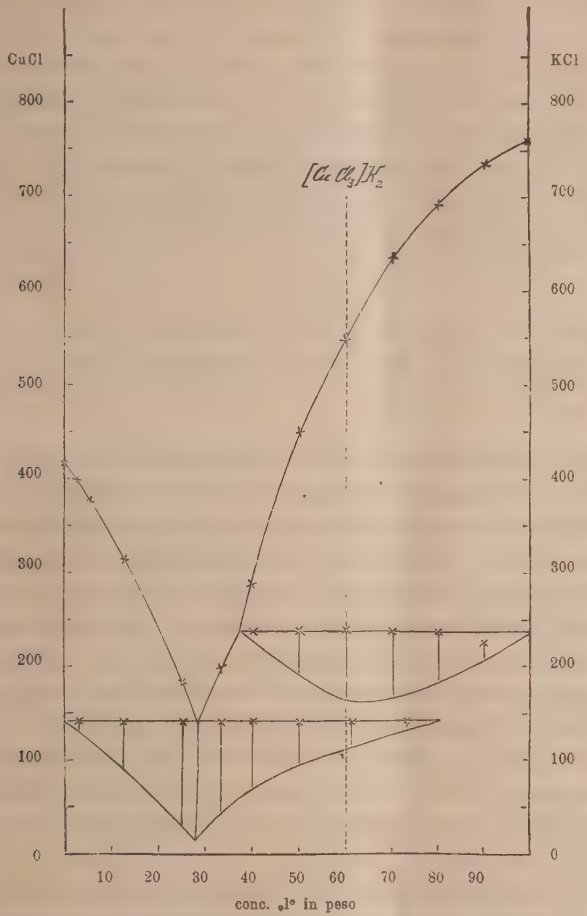


Fig. B.

Data la forma della curva di fusione e i valori delle durate d'arresto, deve escludersi che esso sia dovuto alla formazione di due strati liquidi o a̲ĵfenomeni di polimorfismo; rimane adunque soltanto possibile il caso della formazione di un composto, che fonde con decomposizione. Noi non siamo stati in grado di stabilire con assoluta certezza a quale concentrazione di K Cl corrisponda la massima durata di questo arresto. Con tutta probabilità però, essa si aggira intorno al 60 %. La ragione di questa incertezza sta nella non sufficiente durata degli arresti e nel fatto che l'eutettico che cor-

risponde a 142°, si perde sicuramente solo in vicinanza dell' 80 % circa. È noto infatti che nel caso teorico l'orizzontale dell'eutettico dovrebbe arrestarsi in corrispondenza alla massima durata del secondo arresto, ciò però assai spesso non si verifica, poichè il composto che si separa all'atto del congelamento, va a rivestire i cristalli già formati del secondo componente, impedendo che essi partecipino ulteriormente alla reazione. Riducendo le percentuali in peso con le quali abbiamo fino ad ora espresso la concentrazione del K Cl, in molecole per cento si ottiene, come probabile concentrazione corrispondente alla massima durata del secondo arresto, il 66 %. Ciò significa che con tutta verosomiglianza al composto che si forma, compete la formula $[CuCl_3]K_2$, che è appunto il cuprocloruro di potassio che per altre vie era già stato ottenuto.

Chimica. — *Sugli equilibrî di solubilità fra l'iodio e le sostanze organiche* (1). Nota di F. Olivari, presentata dal Socio G. Ciamician.

1. Bakhuis Roozeboom nel II volume del suo trattato: *Die heterogenen Gleichgewichte*, accennando alle molte misure di solubilità dell'iodio in sostanze organiche rileva che nessuna di esse fornisce l'intero diagramma di equilibrio (p. 251) il quale rimane così per la maggior parte incognito. » Es ist also gänzlich unbekannt, ob die Iodkurven in der Nähe des Schmelzpunktes dieses Stoffes besser wie beim Schwefel übereinstimmen. Die weitere Untersuchung der mittleren und höheren Teile dieser Iodkurven wurde weitere Anhaltspunkte geben können für die Beurteilung der Zustände dieser Lösungen, da die Untersuchung von verdünnten Lösungen stets zu der Molekulargrösse J_2 geführt hat, obwohl die Farbe der Lösungen auf Kompliziertere Verhältnisse weist. Dabei ist dann natürlich auch stets zu untersuchen, ob das Jod sich rein oder als Mischkrystall abscheidet, wie Beckmann beim C_6H_6 fand ».

Secondo le numerose ricerche di Beckmann e dei suoi allievi, il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici deve essere attribuito alla formazione di composti di addizione del tipo degli idrati $mI_2 . [R]_n$ — in cui R indica la molecola organica — i quali nella fase liquida sono in equilibrio di dissociazione (termolitica) coi componenti:

$$mI_2 . [R]_n \rightleftarrows (m-p)\,I_2 . [R]_{n-q} + pI_2 + qR \ldots\ldots (a)$$

Nulla si può dire di preciso intorno alla loro complessità: senza dubbio essa deve dipendere dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione)

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

e dalla natura della molecola R. Le esperienze crioscopiche di Hildebrand e Glascock (1) tendono a dimostrare che nelle soluzioni rosso-brune diluite esistono composti semplicemente equimolecolari $I_2[R]$; Waentig (2) per altra via ha però riconosciuto che in alcuni casi si deve supporre anche l'esistenza di composti più complessi $I_2 . [R]_2$. Sono poi noti i prodotti di addizione della formola $I_4 . [R]$.

Riguardo alla isolabilità degli iodocomplessi possediamo poche osservazioni. Le antiche misure di Arctowski (3) mostrano che la curva di solubilità dell'iodio in CS_2 presenta varî punti di discontinuità corrispondenti ai punti di scomposizione di composti che non raggiungono inalterati la loro rispettiva temperatura di fusione. D'altra parte Hantzsch e Denstorff (4) ottennero per cristallizzazione dalle soluzioni miste in cloroformio, iodocomplessi del dietossidinaftostilbene e del dixantilene aventi la composizione $I_4 . [R]$. Infine recentemente, per forte raffreddamento delle soluzioni iodoalcoliche, Waentig annuncia di aver cristallizzato un complesso iodo-alcool di composizione non ancora determinata. Dalle soluzioni di iodio in piridina per aggiunta d'acqua questo autore ha inoltre precipitato il composto $I_2 . [C_5H_5N]$ poco stabile.

Gli analoghi bromocomplessi sono invece meglio noti per opera specialmente di Mc. Intosch (5); in quest'ultimi tempi egli ha applicato con successo l'analisi termica all'esame delle miscele di bromo ed etere solforico (6) mostrando che la curva di fusione rivela l'esistenza di due composti: $R . Br_2$ e RBr_3. Contemporaneamente Guye e Wroczynsky (7) descrivevano la curva di fusione per i miscugli di bromo e bromuro di etile dai quali, a — 74° circa cristallizza un prodotto di addizione $[R]_2 . Br_2$.

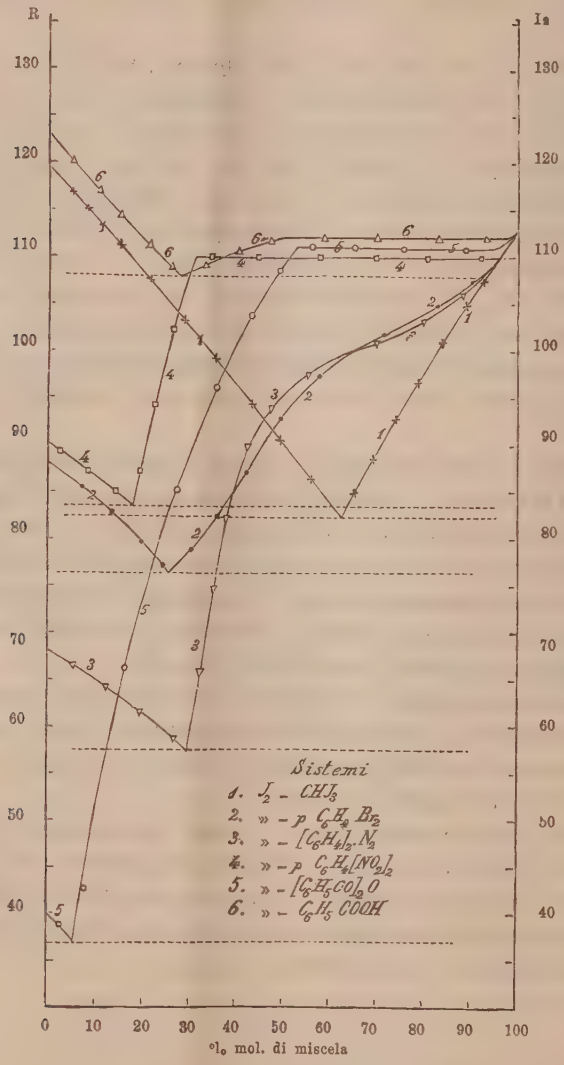
Occupandomi da qualche tempo delle proprietà dell'iodio come solvente ho creduto non privo di interesse intraprendere anche lo studio dei diagrammi completi di solubilità relativi ai miscugli binarî dell'iodio con varie sostanze organiche allo scopo:

1°) di precisare quali relazioni di stato fisico (miscibilità completa o incompleta, solubilità allo stato solido ecc.) intercedono fra i componenti;

2°) di stabilire se in questo campo termico gli eventuali iodocomplessi sono capaci di cristallizzare o comunque rivelano la loro esistenza dalla forma delle curve di equilibrio.

(1) Journ. Am. Chem. Soc. [1909] 31, p. 26.
(2) Z. f. phys. Chem. 68, p. 513 [1910].
(3) Z. anorg. Chem. 6, p. 392 [1894].
(4) Lieb. Ann. 349, p. 1 [1906].
(5) C. C. 1905, I, p. 921-1459.
(6) Journ. Am. Chem. Soc. XXXIII, p. 71.
(7) Journ. Chem. Phys. 1910 VIII, p. 189.

2. Le mie esperienze si riferiscono per ora alle seguenti sostanze: iodoformio, *p*-dibromobenzolo, azobenzolo, *p*-dinitrobenzolo, anidride benzoica e acido benzoico. Di molte miscele veniva determinata oltre la temperatura



di cristallizzazione primaria anche il punto crioidratico la cui posizione serve utilmente a completare e confermare il significato dei diagrammi di fusione. Non si è invece dimostrata necessaria la conoscenza delle durate di cristallizzazione eutectica.

Dall'esame della figura che riassume i risultati ottenuti, possono trarsi le seguenti conclusioni:

1°) Le curve di solubilità dell'iodio in prossimità del punto di fusione di questo elemento mentre praticamente coincidono per l'iodoformio, l'azobenzolo, il *p*-dibromobenzolo e il *p*-dinitrobenzolo, deviano per minore inclinazione nel caso dell'anidride benzoica e dell'acido benzoico. Il contegno di queste sostanze, per quanto si deduce da mie precedenti misure crioscopiche ([1]), è da attribuirsi alla loro polimerizzazione molecolare.

2°) Le curve di solubilità dell'iodio in *p*-dibromobenzolo, *p*-dinitrobenzolo, anidride benzoica ed acido benzoico presentano un esteso tratto orizzontale corrispondente alla formazione di due strati liquidi. L'iodio fuso non è dunque completamente miscibile con le predette sostanze organiche.

Non venne determinata la curva critica.

3°) Nei diagrammi di solubilità con *p*-dibromobenzolo e azobenzolo si osserva invece un mutamento di curvatura (flesso) alle concentrazioni di circa 70 e 60 % rispettivamente. Ora, secondo van Laar ([2]), la curva ideale di solubilità di un componente possiede un punto di flesso quando il calore latente di fusione Q del componente stesso (calcolato per grammimolecola) è minore del quadrato della sua temperatura assoluta di fusione T. Prendendo per base il calore latente di fusione dell'iodio $\omega = 11.7$ per kgr., si ha per J_2 $Q = 2970$, valore che supera di molto il quadruplo della temperatura assoluta di fusione $4T = 1544°$.

Per quanto ω sia stato determinato in modo non completamente sicuro da Favre e Silbermann ([3]) la condizione:

$$Q < 4T$$

è lontana dall'essere soddisfatta.

D'altra parte un punto di flesso può riscontrarsi, come hanno dimostrato Roozeboom e Aten ([4]), anche nelle curve di fusione di due componenti, fra i quali si formano composti endotermici in equilibrio di dissociazione nel fuso: nel nostro caso però la formazione di tali composti non sembra verosimile, perchè dagli studî anche recenti relativi alla influenza della temperatura sugli iodocomplessi è emersa costantemente la loro natura di prodotti di addizione costituiti con sviluppo di calore.

Data la tendenza dell'iodio liquido alla incompleta miscibilità con i componenti organici ricordati al § 2°, più probabile ricorre l'ipotesi che il punto di inflessione delle curve sia dovuto al fatto che le soluzioni ad esso adiacenti passino in vicinanza dello stato critico (G. Eggink) ([5]).

([1]) Rend. Acc. Lincei, XVIII. serie 5ª, 2° sem., p. 384.
([2]) Roozeboom. Heter. Gleig. II, p. 276.
([3]) Landolt. Tabellen, p. 470.
([4]) Z. phys. Chem. 53, p. 449.
([5]) Z. phys. Chem. 64 p. 449.

4°) La presenza dell'eutectico anche nelle soluzioni diluite (5-6 %) esclude l'isomorfismo fra i componenti al disopra di questi limiti.

Infine le curve non ci forniscono alcun accenno della cristallizzazione di iodo complessi; siccome vi è motivo per credere che essi esistano in soluzione — tra l'altro per il colore rosso o rosso-bruno della fase liquida — può ritenersi che la loro temperatura di saturazione nella miscela sia inferiore alla temperatura eutectica (Confr. la mia Nota: *Sulla esistenza nella fase liquida di composti fra due componenti non separabili come fasi solide*, inserita nei Rend. della Soc. Chim. Ital. Anno 1911).

Agronomia. — *L'azione efficiente dell'apparato masticatore nella distruzione dei semi da parte degli animali domestici.* Nota di O. Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Nel corso delle mie osservazioni sulla distruzione delle sementi delle specie spontanee e coltivate da parte degli animali domestici, giungevo gradualmente a convincermi che le locuzioni generalmente adottate « *semi distrutti nel loro passaggio attraverso il tubo digerente* », « *semi distrutti dai succhi gastrici* », « *effetti della digestione sulla vitalità dei semi* », ecc., non dovessero costituire l'esponente di un fenomeno interpretato al suo giusto valore. Più che di un'azione biochimica avrebbe dovuto trattarsi, a mio vedere, di un'azione prevalentemente meccanica: l'apparato masticatore avrebbe dovuto, in altri termini, assai più influire del tubo digerente come fattore di disfacimento dei semi.

Precisiamo alcuni accertamenti di fatto:

1° Somministrando ad un animale (bovino ed equino specialmente) delle sementi a tegumento più o meno duro e delle sementi a tegumento molle e delicato, insieme o separatamente, si trovano poi nelle deiezioni, in maggiore o minore quantità, sementi *integre* e *vitali* di tutte le specie: persino dei semi previamente *cotti* (fagiuoli per esempio) possono passare inutilizzati conservando il loro tegumento completamente sano. Ora, come potrebbe giustificarsi un così diverso e strano comportamento se fosse il succo gastrico agente primo di dissolvimento? Nessuna ipotesi potrebbe invece meglio permettere di interpretare il fenomeno, all'infuori di quella per cui si ammetta che i semi, per disfarsi lungo il tubo digerente, debbano venire prima schiacciati o contusi dall'apparato masticatore.

2° I semi vecchi e nuovi di una stessa specie di leguminosa infesta (veccie, latiri, ecc.) si comportano in modo molto diverso nel loro passaggio attraverso l'organismo di un ruminante: i semi nuovi si salvano in propor-

zione assai maggiore di quelli vecchi (1). Tanto dei semi vecchi come di quelli nuovi una parte viene schiacciata durante la prima masticazione, e una parte, sfuggendo all'azione contundente dell'apparato masticatore, passa nello stomaco; qui i semi vecchi in grande maggioranza assorbono acqua e si gonfiano, talvolta deformandosi; i semi nuovi, in grande maggioranza duri, non subiscono quasi alcuna alterazione o deformazione. All'atto del rigurgito, le stesse ragioni per le quali una parte dei semi erano sfuggiti all'apparato dentario la prima volta, permangono, ai riflessi delle sementi dure, anche per il periodo della ruminazione, mentre i semi che tornano in bocca gonfiati, sformati e rammolliti, vengono facilmente schiacciati.

3° Il cavallo distrugge una maggiore o minore quantità di semi secondo l'età e secondo la voracità degli individui. Ai cavalli vecchi, ad apparato masticatore più o meno rovinato, molte volte occorre frangere l'avena prima di somministrarla. Basta poi avvicinarsi a un cavallo quando sta consumando una razione di avena per giudicare *a priori* se nelle deiezioni si troverà inutilizzata una maggiore o minore percentuale di semi: i cavalli che inghiottono più avidamente masticando poco fanno passare più semi dei cavalli che mangiano adagio.

4° La pecora è, tra i mammiferi domestici, quello che distrugge la maggiore quantità di sementi. Partendo dal presupposto che dovesse intervenire, nel disfacimento dei semi, l'azione dei succhi gastro-enterici, qualche fisiologo volle stabilire dei confronti tra la pecora ed altri animali in merito a lunghezza dell'intestino, a periodo di permanenza della sostanza alimentare nel tubo digerente, ecc. Che si tratti invece di un'azione prevalentemente meccanica, lo dimostra la meticolosità con la quale l'ovino trae profitto dagli alimenti mercè una prolungata ruminazione. Le deiezioni, nella pecora, sono costituite da frammenti minutissimi, mentre i frammenti sono meno minuti nel cavallo e più grossolani ancora nei bovini, come appare dalla unita riproduzione fotografica. Aggiungasi che la presenza, malgrado la intensa triturazione del foraggio, di un certo numero di sementi dure di veccie e di latiri nelle deiezioni, trova una giustificazione più che plausibile nella considerazione che si tratta di semi rotondeggianti e a tegumento levigato, e pertanto capaci di sfuggire ripetutamente ai denti che tenderebbero a schiacciarli.

5° Somministrando a un animale una quantità notevole di semi di una data specie, la percentuale che ne va distrutta è generalmente minore che non nel caso in cui allo stesso animale si facciano ingerire le medesime sementi in numero ridotto: indubbiamente nel primo caso l'apparato masticatore ne lascia sfuggire in più forte copia.

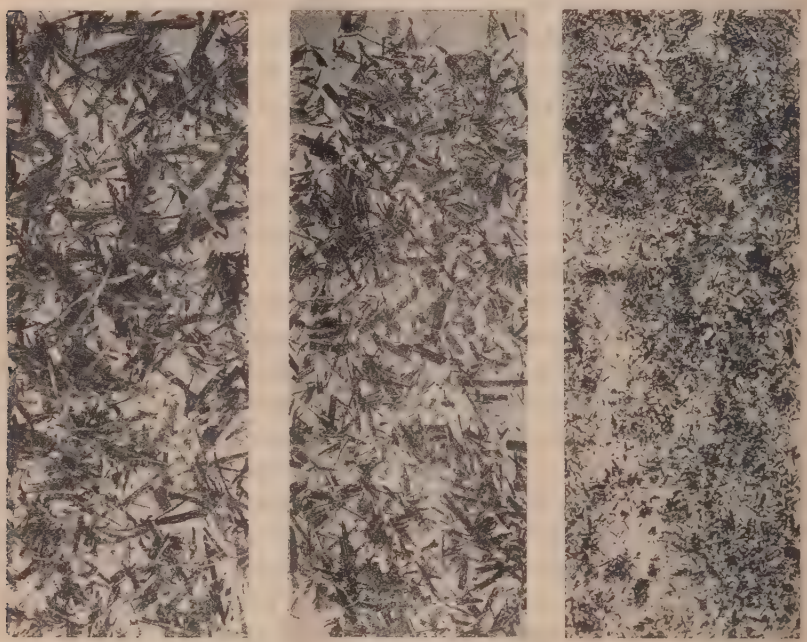
6° I semi di minima grandezza si trovano nelle deiezioni in percentuale più elevata dei semi più voluminosi: si comprende come i primi,

(1) V. mia comunicazione: *La distruzione dei semi per parte degli animali domestici.*

quasi riparati e protetti da frammenti di foraggio, sfuggano all'azione contundente dell'apparato dentario; se intervenisse l'azione diretta dei succhi, i semi piccolissimi e a tegumento relativamente delicato, dovrebbero essere *digeriti* ben più facilmente delle sementi più grosse e a tegumento duro.

7° Nei gallinacei l'apparato masticatore è meravigliosamente rappresentato dal ventriglio: le pareti muscolose agiscono, con le loro violente contrazioni, quali potenti mandibole, mentre le pietruzze contenutevi costituiscono degli energici organi contundenti e molitori (1).

Grado di frantumazione dei foraggi da parte del bue, del cavallo e della pecora.



Bue Cavallo Pecora

Riproduzione in grandezza naturale (fot. dell'Autore).

A suffragare l'ordine di idee esposto nelle precedenti considerazioni, sottoponevo sementi di diverse specie e diversamente trattate a prove di digestione artificiale, eseguendo insieme un esperimento di carattere certo più probatorio.

Digestione artificiale. — Costituita una delle diverse formule attive (2),

(1) Mi riserbo di pubblicare in proposito varie osservazioni di indagini che sto completando.

(2) La formula adoperata fu la seguente: Pepsina, gr. 1,60; Acido cloridrico, gr. 0,56; Acido lattico, gr. 0,50; Cloruro sodico, gr. 1,70; Acqua, gr. 200. I semi vennero posti in un termostato dell'Ospedale civile di Rovigo e seguiti, durante la prova, dai dottori Zapparoli ed Accardi.

in altrettante capsule in termostato a temperatura di 38-40° centigradi, il 18 agosto 1910 furon posti i varî gruppi di sementi che seguono:

a) Semi *normali* di *Vicia segetalis*, Thuill.; *Lathyrus Aphaca*, L.; *Plantago lanceolata*, L.; frumento e granoturco, tutti dell'annata 1910;

b) Semi *incisi* di *Vicia segetalis*, Thuill.; *Lathyrus Aphaca*, L. e frumento del 1910;

c) Semi *normali* di *Vicia segetalis*, Thuill. del 1908; *Lathyrus Aphaca*, L. del 1907; *Rapistrum rugosum*, (L.) Berg. del 1909; *Cirsium arvense*, L. del 1909;

d) Semi *incisi* di *Vicia segetalis*, Thuill. del 1908; *Lathyrus Aphaca*, L. del 1907; granoturco del 1907;

e) Fagiuoli *cotti*, *integri*;

f) » » *incisi*.

L'esame successivo dei varî aggruppamenti portava ad accertamenti che era facile prestabilire. Le sementi incise, soprattutto quelle di veccia, di latiro, di fagiuolo, si presentavano, già dopo 24 ore, inturgidite e sformate; dopo 48 ore la sostanza interna poteva uscire in seguito a piccola pressione. Indubbiamente questi semi, se fossero stati travolti nel movimento delle materie alimentari, si sarebbero spappolati lungo il tubo digerente. Le sementi integre vecchie dopo 24 ore, e a maggior ragione dopo 48 ore, erano rigonfiate e più o meno sformate, ma a tegumento assolutamente normale, compresi i semi cotti. I semi nuovi (dell'annata) di leguminose erano in grandissima parte in ottimo stato, a colore ed aspetto invariato.

Data, in ogni modo, la grande difficoltà, se non la impossibilità, in un esperimento di digestione artificiale, di avvicinarsi, anche grossolanamente, alle condizioni di un reale processo di digestione, con tutti i complessi fenomeni che lo accompagnano (peristalsi, stimolo di liquidi varî, azione di fermenti, ecc.) le osservazioni compiute, per quanto sufficientemente persuasive, non potevano essere ritenute rigorosamente dimostrative.

Passaggio diretto di semi attraverso il tubo digerente di un cavallo. — Se si poteva dimostrare che un certo numero di semi, passanti direttamente nello stomaco senza essere schiacciati o contusi dall'apparato dentario, si trovavano poi tal quali nelle deiezioni, si giungeva a dar valore quasi assoluto alla tesi.

Scelto un cavallo di media età, del sig. Giuseppe Vincenzetti di Cantonazzo, dopo varî tentativi esperiti indarno insieme col dott. Ferruccio Culatti, veterinario-zootecnico aggiunto alla Cattedra Ambulante di Agricoltura di Rovigo, finimmo per adottare il sistema dei boli: numerosi semi di specie varie, racchiusi in diversi piccoli boli a base di una pasta di miele e farina, furono somministrati all'animale spingendo i boli con una spatola giù nell'esofago: determinata, con diverse prove preliminari, la miglior procedura, la manovra riusciva abbastanza facile.

Sementi impiegate: *Vicia segetalis*, Thuill.; *Vicia hirta*, Balb.; *Lathyrus Aphaca*, L.; *Avena sativa*, L.; frumento, granoturco e fagiuoli verdi. Delle prime tre specie che il cavallo, quando può avere libero e sano l'apparato masticatore, distrugge quasi totalmente, si misero a confronto semi vecchi e semi nuovi (dell'annata).

Le prove furono eseguite nella seconda quindicina di agosto del 1910. Costantemente, la pressochè totalità dei semi fu ritrovata nelle deiezioni, compresi i semi a tegumento delicato come il frumento e il fagiuolo ancor verde; i semi vecchi di leguminose erano rigonfiati e più o meno deformati, quelli nuovi del tutto normali; alcuni semi (di frumento particolarmente), in condizioni straordinariamente favorevoli per evolversi, già avevano, framezzo alle deiezioni, la piumetta!

Conclusione.

Nessun dubbio ormai, per me, che la base prima della disintegrazione delle sementi da parte degli animali domestici risieda esclusivamente in un'azione meccanica dell'apparato masticatore. Ove si tratti di alimentare un animale a base di semi, la vecchia formula: « *prima digestio fit in ore* » acquista, per così dire, un più grande e più manifesto valore di verità nel senso che l'azione contundente degli organi della masticazione rende accessibili ai succhi gastrici le sostanze che sono contenute nel seme e che altrimenti verrebbero, anche se protette da un involucro debole ma intatto, del tutto sottratte alla funzione digestiva.

In altri termini, il tubo digerente non ha, in quanto si riferisca alla distruzione dei semi, che un ufficio complementare, sia pure importantissimo ed efficiente ai riflessi della loro assimilazione: i semi che sono sfuggiti alle forche caudine dell'apparato masticatore o non si alterano affatto, oppure si gonfiano, talvolta spappolandosi più per pressione interna e per urto meccanico esteriore, che per azione corroditrice diretta dei succhi.

D'altra parte, come attribuire ad un liquido, di potere dissolvente relativamente molto debole, come è quello che si trova nel tubo digerente degli animali, un'azione relativamente rapida e diretta su sostanze, quali la cellulosa e derivati, resistenti ad agenti anche incomparabilmente più energici?

Le sementi di diverse specie escono a tegumento integro e vitalissime dopo essere rimaste lungamente a contatto di acidi dotati di forte potenzialità corrosiva, come è, ad esempio, l'acido solforico concentrato, capace di disorganizzare rapidissimamente ogni mucosa: in che modo spiegare la distruzione degli stessi semi da parte degli animali se non intervenisse una preventiva azione meccanica a interrompere la soluzione di continuità dei tegumenti?

Gli è pertanto che alla locuzione « *semi distrutti dai succhi gastrici* » e simili, troverei più proprio e più preciso sostituire l'altra « *semi che, più o meno franti o contusi dall'apparato masticatore, vengono successivamente distrutti o disfatti nel loro passaggio traverso il tubo digerente* » (1).

Botanica. — *Esperienze sulla disinfezione delle piante.* Nota di L. Danesi, presentata dal Socio Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia. — *Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione* (2). Nota 5ª preliminare del dott. Carlo Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

(Con una tavola di fotomicrografie e disegni).

La frequenza ormai largamente dimostrata nell'Italia Media e Meridionale, di un'anemia da Leishmania, definita Kala-Azar, dal Gabbi, che tanto si rese benemerito in tale studio, imponeva la ricerca dell'insetto trasmissore di sì terribile morbo. Illustri clinici e igienisti, nelle Indie e nelle regioni Mediterranee, hanno già affrontato l'argomento, senza giungere a conclusioni del tutto definitive.

In una pubblicazione in esteso esaminerò singolarmente le ricerche fatte dai varî autori; oggi, in questa Nota, sento piuttosto il dovere di ripetere ancora, che io son giunto a stabilire che « almeno nelle regioni Mediterranee, la pulce *serraticeps* e verosimilmente la pulce *irritans* sono gli insetti trasmissori dei parassiti di Leishman », seguendo metodicamente la via suggerita, per la ricerca dei secondi ospiti (ospiti intermedî o definitivi), sin dal 1892, dal mio maestro prof. Grassi (3) e da lui stesso battuta, con gran vantaggio per gli elminti. Il metodo dell'illustre Maestro si riassume « *nella limitazione delle forme sospette per via di comparazione* ».

Non per puro caso, adunque, sono riuscito a determinare le pulci come insetti trasmissori del Kala-Azar, ma per aver adottato accuratamente quel

(1) In casi molto meno frequenti, come ho detto, i semi passati integri nello stomaco e travolti nel movimento delle materie alimentari, possono, è vero, spappolarsi lungo il percorso del tubo digerente, ma anche qui il tegumento viene offeso per una azione vera e propria meccanica e non per un fenomeno biochimico p. d.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia Comparata della Regia Università di Roma.

(3) Ringrazio sentitamente il prof. Grassi i cui consigli, mi han condotto, prontamente, alla risoluzione dell'importante problema. Ringrazio anche S. E. l'on. Luigi Luzzatti, Presidente del Consiglio dei Ministri, e l'on. R. Santoliquido, Direttore Generale della Sanità Pubblica, per i fondi concessi per le presenti ricerche.

metodo col quale il Grassi, ha potuto prontamente indicare gli *Anopheles* come agenti propagatori della malaria.

Lo studio particolareggiato e continuo delle condizioni di vita degli uomini e dei cani che s'infettavano coi parassiti di Leishman, le ricerche minute di tutti gli insetti succhiatori di sangue presenti nelle case ove essi si trovavano o che potevano arrivare a pungerli, l'epidemiologia stessa del morbo limitavano man mano le forme sospette. Si aggiunga che, nelle regioni mediterranee, la distribuzione geografica della Leishmaniosi del cane andava sempre più rivelandosi identica a quella del Kala-Azar, mentre io andavo dimostrando definitivamente la sua identità etiologica e clinica a questo morbo (1).

Le mie ricerche sul veicolo di trasmissione delle Leishmanie furono iniziate nel 1909 e nei primi mesi del 1910 acquistavo la convinzione, frutto di scrupolose ricerche e rigorosi esperimenti, che alle pulci bisognava rivolgere principalmente l'attenzione.

Infatti, nel maggio 1910 io potei già vedere forme di *Leishmania* nell'intestino di pulci *serraticeps*, tolte a giovani cani agonizzanti per Leishmaniosi a decorso acuto. Nell'estate e nell'autunno successivo andai, sempre più, avvalorando le mie prime ricerche e pubblicai allora che « con ogni verosimiglianza le pulci si dovessero ritenere gli insetti trasmissori del Kala-Azar ». Iniziai quindi nuove ricerche tendenti a realizzare la mia ipotesi per via sperimentale e per via naturale.

Tralascio, per ora, di riassumere tutti quei risultati delle mie ricerche che sono stati già pubblicati, e vengo a render noti recentissimi miei esperimenti.

Sei cagnolini nati (25 ottobre 1910) e allevati in laboratorio, in un canile ripetutamente lavato con soluzioni di creolina, e ben protetto da fitte reti metalliche (non stati perciò punti dalle pulci), furono sottoposti all'età di poco più di un mese (primi di dicembre 1910) alla trapanazione della tibia (2); l'esame del midollo così eseguito riuscì negativo per le *Leishmanie*.

Due di questi cagnolini, che dovevano servire di controllo furono tenuti nel suddetto canile.

Gli altri quattro furono portati subito in altro canile, di nuovissima costruzione, ben protetto anch'esso di fitte reti metalliche, difeso dal freddo e posto in luogo lontano dall'abitato; si ebbe anche cura che nelle vicinanze

(1) L'identità etiologica era stata ammessa, dal Nicolle, anche in base alla possibilità della trasmissione sperimentale dei parassiti di Leishman dai bambini malati ai cani. Qualcuno, però, suppone ancora che si tratti di due specie di parassiti differenti per quanto affinissime. A eliminare qualsiasi dubbio che, in realtà (dato quanto ho pubblicato nelle note precedenti) mi sembra infondato, ho iniziato nuove ricerche.

(2) Questa operazione già proposta dal Pianese per la ricerca dei parassiti di Leishman nel midollo dei bambini con sintomi clinici di Leishmaniosi, fu da me applicata ai cani ai quali riesce innocua.

non vi fossero altri cani. Sin dai primi di dicembre furono messe addosso a questi ultimi quattro cagnolini, alcune pulci tolte ai cani di Bordonaro (Messina) o trovate nelle coltri e nelle materassa di molte famiglie di detto villaggio e subito spedite a Roma. Fu, in questi cani in esperimento, ripetutamente eseguito l'esame del sangue periferico; nei preparati finora osservati ho avuto sempre esito negativo per le *Leishmanie*. Anche la puntura del fegato (1) dapprima fu negativa; i cani però dimagravano, trascinavano il treno posteriore, mentre la temperatura rettale era affatto irregolare. La puntura epatica ripetuta il 2 marzo si rese, in due di essi, positiva. Da questo giorno in poi, potei notare che tutti e quattro i suddetti cagnolini in esperimento stavano accovacciati l'uno accanto all'altro, rifiutando gran parte del cibo loro quotidiano a base di pane e latte. La mattina del 5 marzo uno di essi fu trovato morto; il 6 marzo, in mia presenza, ne morì, quasi fosse stato fulminato, un secondo. Il terzo ed il quarto morirono in coma il giorno 8 e il giorno 9 marzo. All'autopsia, eseguita quasi subito dopo la morte (2), trovai la milza e il midollo di un colorito rosso cupo; la milza non mi sembrò ingrandita. Allestii dei preparati per strisciamento della milza, del midollo e del fegato e rinvenni dovunque costantemente le *Leishmanie* in varia quantità.

Tutti e quattro questi cagnolini morirono dunque per una infezione, a decorso acuto, da parassiti di Leishman in seguito a punture di pulci provenienti da luoghi ove esiste la Leishmaniosi (nell'uomo e nel cane).

I due cagnolini di controllo, grassi e vispi, furono in questi ultimi giorni, uccisi; all'autopsia nulla di anormale: sulla cute, com'era da attendersi, nessun ectoparassita: nella milza, nel fegato e nel midollo della tibia la ricerca dei parassiti di Leishman fu negativa.

Questi rigorosi esperimenti, corroborati dai controlli dimostrano che il Kala-Azar, almeno nelle regioni mediterranee (3), si trasmette per mezzo delle pulci (*pulex serraticeps* e probabilmente *pulex irritans*) (4).

***

Ho già comunicato nella Nota precedente (5) che a Bordonaro ho potuto personalmente rinvenire pulci *serraticeps* nelle coltri e nelle mate-

(1) La puntura del fegato fu eseguita secondo le norme consigliate dal Nicolle.

(2) Sulla loro cute furono rinvenute delle pulci, dall'intestino delle quali sono stati già allestiti preparati per strisciamento, che sono in corso di studio.

(3) Io scrivo di « Kala-Azar delle Regioni Mediterranee » perchè, per quanto finora si sa, questo morbo a differenza del Kala-Azar delle Indie è trasmissibile sperimentalmente al cane.

(4) Sebbene le mie ricerche sieno state negative non si può escludere, per ora, che anche il *Cimex lectularius* possa essere, in certi casi, nelle Regioni Mediterranee, il veicolo di trasmissione del Kala-Azar da uomo ad uomo.

(5) Basile Carlo, *Rendic. Acc. Lincei*, volume XX, sem. I, fasc. 4.

rassa di alcune di quelle famiglie che hanno l'abitudine di tenere cani in casa.

Riguardo alla percentuale delle pulci infette, posso dire che su circa mille, finora esaminate, provenienti da Bordonaro (raccattate sui cani e nelle coltri e nelle materassa di molte famiglie), solamente in quattro ho potuto rinvenire forme di *Leishmania*: in una proporzione adunque, per ora, del 4 per 1000.

La *Leishmania* si moltiplica attivamente nella pulce *serraticeps*, ove compie il suo ciclo evolutivo; nella mia terza Nota sull'argomento (1), in data 8 gennaio 1911, ho già pubblicato che facendo nutrire, alla temperatura di 22°, delle pulci *serraticeps* con succo splenico di un cane infetto di Leishmaniosi, avevo, sin dal dicembre 1910, osservato « che nel loro intestino le *Leishmanie* si mostrarono di gran lunga più abbondanti di quel che non fossero nel succo splenico di cui esse pulci si erano nutrite » e che i detti protozoi « si presentarono alcuni in via di divisione longitudinale ed altri in altri stadî di sviluppo »; più tardi, nella Nota quarta, in data 19 febbraio 1911, chiarendo questo concetto, scrissi « che i parassiti numerosissimi, disposti frequentemente a rosetta, si erano presentati, alcuni nello stadio preflagellato, in via di divisione longitudinale, altri nello stadio flagellato »; oggi mi sia permesso aggiungere, che negli stessi preparati ho osservato anche delle forme che, per ora, tendo a ritenere come appartenenti allo stadio postflagellato del parassita.

Nei preparati allestiti per strisciamento dell'intestino di pulci infette, dissecati, fissati in alcool assoluto e coloriti al Giemsa, si osservano nell'intestino medio, *Leishmanie* di forma ovale, rotondeggiante o piriformi, perfettamente identiche a quelle che riscontransi nel fegato, nella milza e nel midollo degli infermi e dei cani infetti. Questi protozoi misurano in media μ 2-3; il nucleo eccentrico appare quasi sempre compatto, qualche volta con un vacuolo centrale, di un colorito lacca-carminio (rosso violaceo intenso); il blefaroblasto alle volte non si vede; ovvero può essere rotondeggiante o bastonciniforme, di un colorito identico o più intenso del nucleo; il protoplasma assume una delicata tinta di bleu pallido. Man mano però il protoplasma si ingrandisce e si vacuolizza; si ottengono così delle forme di 4-6 μ di lungh., 2-3,5 μ di largh., in alcune delle quali il nucleo invece che compatto si presenta reticolare e spostato verso il centro del parassita.

Verso l'intestino posteriore si riscontrano corpi rotondeggianti o piriformi (6-8 μ di lunghezza, 1,5-2,5 μ di larghezza) dei quali alcuni muniti di flagello, che, nelle osservazioni fatte finora, non eccede, in questi corpi, la lunghezza di 3 μ. La caratteristica delle forme a pera in genere, è che il blefaroblasto, ora puntiforme, ora a bastoncino, ora falciforme presentasi

(1) Basile Carlo, *Rend. Acc. Lincei*, vol. XX, sem I, fasc. 1.

quasi costantemente dal lato arrotondato che è l'anteriore e dal quale, nelle forme completamente sviluppate, parte il flagello; però ho riscontrato (V. fotomicrogramma) delle forme a pera, di piccole dimensioni, in alcune delle quali la parte anteriore è lievemente assottigliata; in queste forme è da notare però che il blefaroblasto appare costantemente addossato al nucleo. Assieme alle forme a pera flagellate o no, isolate o disposte a rosetta, trovansi delle forme allungate (9-11 μ) munite di flagello, e che presentano anch'esse l'estremità anteriore arrotondata e l'estremità posteriore a punta.

Il blefaroplasto ordinariamente unico, qualche volta può essere doppio.

Il flagello può apparire riunito al blefaroplasto; all'esame microscopico qualche forma a pera presenta due flagelli, qualche volta apparentemente agglutinati l'uno all'altro; a questo proposito voglio far notare che l'esame fotomicrografico (a luce monocromatica) rivelò, in qualche altra forma ancora, ritenuta al microscopio monoflagellata, l'esistenza di due flagelli.

Si nota tutta una serie di forme di passaggio sino a giungere così a forme di piccole dimensioni da me, per ora, ritenute postflagellate, caratterizzate, in gran parte, da un blefaroblasto che pare addossato al nucleo.

Chi osserva le fotomicrografie e i disegni da me dati di *Leishmania* nella pulce *serraticeps* e li confronta coi disegni dati dal Rogers delle forme da lui ottenute, nel 1904 coltivando i parassiti del Kala-Azar nel sangue al citrato di sodio (10 per 100) alla temperatura di 22°, ne riconosce la perfetta identità non solo nella forma ma anche nelle dimensioni. Le figure da me date minutamente ripetono poi, le figure date dal Leishman che ha coltivato i parassiti del Kala-Azar nel 1905, nel succo splenico addizionato di acido citrico, e tenuto alla temperatura di 17°-22°, e le figure date dalla maggior parte degli altri autori che hanno ottenute culture di *Leishmania*.

Dalle mie ricerche fatte finora parrebbe che nella pulce *serraticeps* le *Leishmanie* si evolvono completamente alla temperatura di 20°-22°; questo fatto ha un riscontro nell'epidemiologia del Kala-Azar (1).

***

Dal complesso delle mie pubblicazioni « *sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione* », risulta che io, per primo, ho segnalato l'esistenza, in Italia (Messina-Roma), di tale infezione naturale nei cani, studiandone accuratamente la sintomatologia e il decorso clinico, il quale, per quanto in oggi è noto, corrisponde al decorso clinico del Kala-Azar. Spetta anche a me (per quanto sono andato pubblicando) la priorità della ipotesi che, oggi, per mezzo delle mie ricerche e dei miei esperimenti viene realizzata, che « la pulce *serraticeps* è l'agente trasmissore dei parassiti di Leishman » e mi sia ancora permesso rivendicare a me la priorità di aver

(1) Sarebbe interessante poter stabilire se ed a quale temperatura le *Leishmanie* arrestano il loro sviluppo nella pulce.

segnalato, nella pulce *serraticeps*, una parte importante del ciclo evolutivo delle *Leishmanie*.

Dopo che io, il 19 febbraio 1911, nella mia quarta Nota presentata alla Reale Accademia dei Lincei, chiarendo quanto avevo scritto in data dell'8 gennaio, pubblicavo che sin dal dicembre 1910 avevo visto le forme flagellate di *Leishmania* nella pulce *serraticeps*, Sangiorgi, assistente nell'Istituto d'Igiene della Regia Università di Torino, ha descritto in *Pathologica*, in data 1° marzo 1911 « *il quadro evolutivo completo in natura* » di alcuni protozoi della pulce *serraticeps* « *rassomiglianti* » alle forme di Leishmania dei quali in data del 13-15 gennaio 1911 aveva dato alcune prime notizie.

Ognuno noti quante e quali differenze passino fra le *Leishmanie* da me, fino ad ora, ottenute, nei loro varî stadi di evoluzione, in pulci *serraticeps*, nutrite alla temperatura di 22°, con succo splenico di un cane infetto di Leishmaniosi (a decorso cronico) ed i protozoi descritti dal Sangiorgi (1).

Io aggiungo che il Patton, che nel 1907 aveva pubblicato di aver seguìto lo sviluppo della *Leishmania* (*Herpetomonas*) *Donovani* nel *Cimex rotundatus* (2), essendogli falliti gli esperimenti della trasmissione sperimentale del Kala-Azar ai cani di Madras ed essendo stata notata, nel 1908, da lui stesso e da varî altri autori la presenza di *Herpetomonas* nell'intestino di varî insetti, il 30 gennaio 1909 (3), in uno studio ove tratta dell'*Herpetomonas Lygaei* e dell'*Herpetomonas muscae domesticae* ha scritto: « *It seem to me, therefore, that it will be well-nigh impossible to prove finally that Cimex rotundatus is the carrier of this dangerous parasite* ».

Noto ancora che Balfour (4) nel 1906 ha descritto le prime forme di *Herpetomonas* nel *Pulex* (*Pulex Cleopatrae*, ectoparassita di alcuni roditori);

(1) Sangiorgi, dopo aver notato che i protozoi da lui descritti come « forme di *leishmania* nella pulce *serraticeps* », quando son disposti a rosetta, nello stadio flagellato presentano il flagello rivolto verso il centro delle rosette stesse, vorrebbe per questo differenziarle dall'*herpetomonas*; e infatti fra l'altro scrive che « l'*herpetomonas negli agglomeramenti si sogliono disporre in modo che la parte posteriore, e non l'anteriore, ossia la flagellata, guarda verso il centro della rosetta* ». Seguendo queste parole dovremmo ritenere che le forme flagellate a rosetta ottenute dal Pulvirenti, innestando nei terreni di Novy-Neal e Novy-Neal-Nicolle, succo splenico di bambini affetti da Kala-Azar, non sieno *Leishmanie*, e che ad es. l'*herpetomonas ctenophthalmi* (Mackinnon: *Parasitology*, 1909) e l'*herpetomonas iaculum Leger of Nepa Cinerea* (Porter, ibidem) non sieno *herpetomonas*. Termino piuttosto ricordando che qualche autore dà perfino il nome di *Herpetomonasiasi* al Kala-Azar ed al Bottone d'Oriente.

(2) Patton, Scient. Mem. by. off. of the Med. and San. dep. of the Gov. of India. Calcutta 1907.

(3) Patton, *The Lancet*, 1909.

(4) Balfour A., Journal of Hyg. t. VI.

che più tardi nel 1908 Patton (1) ha segnalato forme di *Herpetomonas* nel *Ctenocephalus felis* (2), e che nel 1909 il Mackinnon (3) ha studiato in *Ctenophtalmus agurtes* (pulce del *Mus decumanus*) un *Leptomonas* che egli chiama *Herpetomonas ctenophalmi* (4).

Data la frequenza di protozoi, spesso morfologicamente simili, nell'intestino degli insetti, a me sembra che chi studia i protozoi, agenti etiologici di forme morbose, nel loro ciclo evolutivo, più che dallo studio morfologico di essi, è dagli esperimenti che, per ora, può trarre rigorose deduzioni; ed è per ciò che oggi, ancora una volta, ripeto che « per molte ragioni, deve ritenersi almeno prematura, per ora, l'identità dei protozoi descritti dal Sangiorgi alle forme di Leishman ».

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA.

Leishmanie nella Pulce Serraticeps

Quadro I. — Fotomicrogramma a luce monocromatica (ingr. 2000 d.). Il parassita *a* perfettamente identico a quelli che riscontransi negli organi degli uomini e dei cani infetti: i parassiti *b*, disposti a rosetta, sono in via di evoluzione; fra essi il parassita *c* è in divisione longitudinale.

Quadro II. — Fotomicrogramma a luce monocromatica (ingr. 2000 d.). Parassiti nello stadio preflagellato, di cui qualcuno in divisione longitudinale. Parassiti, di piccole dimensioni, muniti di flagello.

Quadro III — Disegni alla camera lucida all'ingrandimento 900 diametri ($^1/_{15}$ semiapocr. e ocul. 6) e riprodotti a circa 2700 diametri per renderne più esattamente i particolari. Parassiti nello stadio preflagellato e nello stadio flagellato.

Le fotomicrografie sono state eseguite dal mio caro amico dott. F. Faure, dell'Istituto di Botanica della R. Università di Roma.

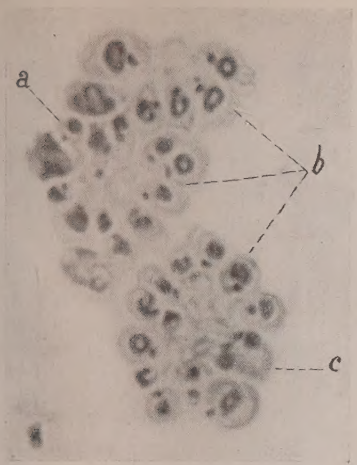
(1) Patton. Ann. Rep. upon the Work of the bact. set. of the King Inst. Madras 1908.

(2) *Pulex* (*Ctenocephalus*) *Felis* e *Pulex* (*Ctenocephalus*) *Canis* sono ritenute due varietà di *Pulex* (*Ctenocephalus*) *Serratiseps*. (Vedi Tiraboschi, Arch. de Parassitologie, t. VIII.

(3) Mackinnon, *Parasitology*, 1909.

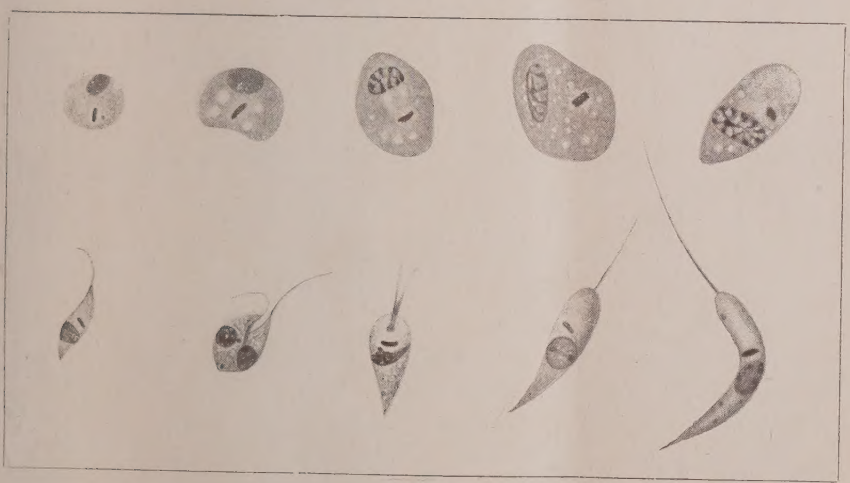
(4) Io mi limito per ora a trascrivere in parte il riassunto che ne dà il Bull. de l'Inst. de Pasteur (anno 1910, pag. 25): « *Herpetomonas ctenophtalmi* est un *leptomonas* à extrèmité antérieure pointue et à extrèmité postérieure longue et particulièrement ténue; le corps mesure $21 \times 2\,\mu$; mais il y a aussi des formes extrémement petites et parfois des éléments larges et trapus ».

E. M.



Quadro primo.

Quadro secondo.



Quadro terzo.